

ROGÉRIO TONIOLO

**Método de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos
Usando o Polímero Poli-isobuteno e Dispositivos
Chaveadores Feitos em Geometria de Contatos
Co-Planares.**

Trabalho de tese apresentado ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da UFPR como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências, sob a orientação do Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen.

Curitiba

2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FEDERAL

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

ROGÉRIO TONIOLO

TÍTULO: "MÉTODO DE ENCAPSULAMENTO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS USANDO O POLÍMERO POLI-ISOBUTENO E DISPOSITIVOS CHAVEADORES FEITOS EM GEOMETRIA DE CONTATOS CO-PLANARES".

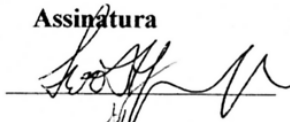
Em sessão pública iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sob o título acima, e posterior arguição esta banca examinadora decidiu atribuir ao candidato o conceito global A

Banca Examinadora

Prof. IVO ALEXANDRE HUMMELGEN
(orientador) (UFPR)

Assinatura

Conceito



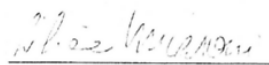
A

Prof. CARLOS ARTHUR FERREIRA
(UFRGS)



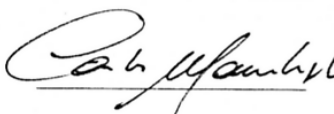
A

Prof. LILIANA MICARONI
(UFPR)



A

Prof. CARLOS MAURÍCIO LEPIENSKI
(UFPR)



A

Prof. EVALDO RIBEIRO
(UFPR)



A

Curitiba, 30 de junho de 2005.

*As invenções são, sobretudo, o resultado de um
trabalho teimoso.*

Santos Dumont

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen pela orientação, profissionalismo e amizade.
- Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pelo fornecimento das amostras de PAN.
- Ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski por realizar os processos de produção de riscos através do nanoindentador.
- À Polibutenos S.A. Indústrias Químicas pelas amostras de PIB.
- À Profa. Dra Liliana Micaroni pelas amostras de P3OT.
- Aos técnicos das oficinas de mecânica, eletrônica, vidraria e informática pelos auxílios prestados.
- Ao Prof. Dr. José M. dos Reis Neto, Laboratório de Petrografia, Depto Geol., por permitir o uso do microscópio óptico.
- Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR.
- Ao Renami e PADCT/CNPq pelo suporte financeiro.
- À CAPES pela bolsa de estudos.
- Aos professores e colegas de grupo e pós-graduação pelas discussões, esclarecimentos e companheirismo.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XVI
APRESENTAÇÃO GERAL.....	XVIII

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação.....	01
1.2 Eletrônica Orgânica: Uma Nova Tecnologia.....	02
1.3 Sistemas-π.....	04
1.4 Transporte Eletrônico.....	09
1.5 Dopagem.....	12
1.6 Processos de Condução em Dispositivos Orgânicos.....	13

CAPÍTULO 2 – MÉTODO DE ENCAPSULAMENTO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS USANDO O POLÍMERO POLI-ISOBUTENO

2.1 Apresentação.....	21
2.2 Degradação e Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos.....	22
2.3 Métodos de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos.....	24
2.4 Polímero Poli-isobuteno.....	28

2.5 Métodos Experimentais.....	29
2.5.1 Processo de Encapsulamento Usando o PIB.....	29
2.5.2 Encapsulamento de Contatos Metálicos.....	31
2.5.3 Encapsulamento de Dispositivos.....	33
2.6 Resultados e Discussão.....	36
2.7 Conclusão.....	45
2.8 Trabalhos Futuros.....	45

CAPÍTULO 3 – DISPOSITIVOS CHAVEADORES FEITOS EM GEOMETRIA DE CONTATOS CO-PLANARES

3.1 Apresentação.....	47
3.2 Memórias Digitais.....	48
3.3 Efeito de Chaveamento Elétrico em Dispositivos Orgânicos.....	53
3.4 Dispositivos Chaveadores Feitos com Poli(5-amino-1-naftol).....	67
3.5 Métodos Experimentais.....	73
3.5.1 Preparo do Substrato e da Solução Polimérica.....	73
3.5.2 Contatos Metálicos.....	74
3.5.3 Finalização dos Dispositivos.....	76
3.5.4 Caracterização Elétrica.....	76
3.6 Resultados e Discussão.....	78
3.6.1 Morfologia dos Contatos Metálicos.....	78
3.6.2 Comportamento Característico $I(V)$.....	84

3.6.3 Dependência de V_{crit} com a Largura dos Riscos.....	90
3.6.4 Atmosfera e Reprodutibilidade do Chaveamento.....	92
3.6.5 Tempo de Resposta.....	94
3.6.6 Oscilador Elétrico.....	100
3.8 Conclusão.....	107
3.9 Trabalhos Futuros.....	108
 REFERÊNCIAS.....	 110
APÊNDICE-A.....	118
APÊNDICE-B.....	121

LISTA DAS PRINCIPAIS ABREVIATURAS E SIGLAS

Alq ₃	Tris-(8-hidroxiquinolato) alumínio.
DRAM	Memória dinâmica de acesso aleatório (<i>dynamic random access memory</i>).
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto (<i>highest occupied molecular orbital</i>).
ITO	Índio óxido de estanho.
Lig/Des	Razão entra as correntes no estado ligado e desligado (<i>On/Off ratio</i>).
LUMO	Orbital molecular ocupado mais baixo (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>).
OLED	Diodo emissor de luz orgânico (organic light emitting diode).
P3OT	Poli(3-octiltiofeno).
PEDOT	Polietilenodioxítiofeno:poliestireno ácido sulfônico.
PIB	Poli-isobuteno.
PMMA	Polimetilmetacrilato.
PPV	Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno).
RAM	Memória de acesso aleatório (<i>random access memory</i>).
RB	Rosa de Bengala (<i>Rose Bengal</i>) (4,5,6,7-tetracloro-2',4',5',7'-tetraiodofluoresceína).
SRAM	Memória estática de acesso aleatório (<i>static random access memory</i>).
t_c	Tempo de chaveamento.
TO	Óxido de estanho condutor.
t_r	Tempo de resposta.
V_{crit}	Tensão crítica de chaveamento.
V_{est}	Tensão de estabilização.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Segmentos das estruturas químicas dos polímeros conjugados: (a) Poliacetileno, (b) Polifenileno e (c) Poli(fenileno-vinileno).

Figura 1.2. Formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A sobreposição de dois orbitais sp^2 forma uma ligação σ enquanto que a sobreposição de dois orbitais p_z forma uma ligação π .

Figura 1.3. A sobreposição dos orbitais sp^2 e p_z , que formam a ligação dupla, faz com que ocorra o levantamento da degenerescência dos níveis de energia, formando na molécula resultante dois novos orbitais de dois níveis energéticos cada: $\sigma - \sigma^*$ e $\pi - \pi^*$. As setas indicam a ocupação eletrônica nos respectivos orbitais.

Figura 1.4. (a) Aparecimento de bandas de energia na molécula de benzeno devido à superposição dos orbitais moleculares. (b) Aproximação de banda rígida para o polímero Polifenileno decorrente da grande sobreposição dos orbitais moleculares (tomando n grande).

Figura 1.5. (a) Desordem nos estados eletrônicos de um semiconductor orgânico. W é a diferença energética entre estados e R é a distância entre estados. (b) Modelo de estrutura de bandas representada por distribuições gaussianas de estados. $D(E)$ é a densidade de estados, I_p é o potencial de ionização e A_E é a afinidade eletrônica. A lacuna de energia (“gap”) é dada por $E_g = I_p - A_E$.

Figura 1.6. (a) Distribuição desordenada dos estados eletrônicos de um semiconductor orgânico. (b) Representação similar à de bandas contínuas na qual a tonalidade mais escura indica maior densidade de estados (dada pela distribuição gaussiana). (c) Representação simplificada através de bandas

contínuas onde os níveis LUMO e HOMO são definidos pela borda de mobilidade (linhas tracejadas).

Figura 1.7. (a) Estrutura de um dispositivo monocamada tipo “sanduíche” metal/semicondutor/metal. (b) Comparação das estruturas de bandas dos componentes do dispositivo. Nos eletrodos ϕ_1 e ϕ_2 são as funções trabalho dos metais. No semicondutor: E_g é a lacuna de energia, χ é a afinidade eletrônica, BC e BV são as bandas de condução e valência respectivamente.

Figura 1.8. (a) Estrutura de bandas de um dispositivo fora do equilíbrio térmico. Na figura, μ_s é o potencial eletroquímico e ϕ_s é a função trabalho do semicondutor respectivamente, qV_{12} (q é a carga elementar do elétron) é a diferença em energia das funções trabalho dos eletrodos. (b) Após atingir o equilíbrio térmico, o sistema adquire um único potencial eletroquímico, surgindo uma diferença de potencial intrínseca $V_{intr} = V_{12}$ no dispositivo.

Figura 1.9. (a) Estrutura de bandas de um dispositivo durante a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. (b) Formação de uma barreira de potencial triangular para a injeção de elétrons para a banda de condução. A injeção pode ocorrer via emissão termiônica ou por tunelamento quântico através da barreira.

Figura 1.10. Modelo de processo de transporte de cargas através da interface metal/semicondutor orgânico. (a) Abaixamento do nível de vácuo devido à formação de uma camada de dipolos elétricos na interface metal/semicondutor. (b) Esquema ilustrando a camada de dipolos e as camadas orgânicas subsequentes. (c) Variação da largura da distribuição gaussiana de estados para as primeiras camadas moleculares.

Figura 2.1. Mero de isobuteno. Constitui 96% da molécula do poli(isobuteno buteno).

Figura 2.2. Processo de encapsulamento usando o PIB. (a) Dispositivo orgânico montado sobre um substrato. (b) Gota de PIB depositada sobre o dispositivo. (c) Lâmina de cobertura é colocada sobre o depósito de PIB. (d) PIB expande preenchendo todo o espaço, finalizando o encapsulamento.

Figura 2.3. Arranjo experimental para se verificar a eficácia do encapsulamento de PIB na proteção de contatos de Ca. R_1 e R_2 são resistores de $100\ \Omega$, r_1 é a resistência do contato de Ca exposto ao ambiente e r_2 é a resistência do contato de Ca encapsulado.

Figura 2.4. Aspecto geral da amostra composta por quatorze dispositivos Au/P3OT/Al sobre um substrato de vidro. (a) Vista superior, o retângulo tracejado indica a região encapsulada com PIB. (b) Vista lateral.

Figura 2.5. (a) Esquematização do sistema de medida elétrico para a determinação do comportamento $I(V)$ dos dispositivos. (b) Perfil de um período do sinal aplicado pela fonte ao circuito (rampa de tensão).

Figura 2.6. Gráfico do comportamento $R(t)$ da amostra descrita no experimento da Fig. 2.3 imediatamente após ser exposta às condições ambientais do laboratório.

Figura 2.7. Fotografias do dispositivo usado para testar o encapsulamento em contatos de Ca. O contato encapsulado é o da direita. As letras A, B e C indicam em que período do gráfico $R(t)$ (Fig. 2.6) as fotos foram tiradas.

Figura 2.8. Fotografia de um contato de Ca mostrando a formação de fase que aparece na região da junção com o Au.

Figura 2.9. Comparação do comportamento elétrico entre um dispositivo Au/P3OT/Al não-encapsulado (a) e um encapsulado (b), quando operando sob as mesmas condições ambientais de laboratório.

Figura 2.10. Micrografia óptica de transmissão de um contato de Al de um dispositivo Au/P3OT/Al após quinze dias encapsulado. Os pontos pretos são poeira assentada devido à exposição ao meio ambiente.

Figura 3.1. Diagrama elétrico de uma célula de memória SRAM. Em uma pastilha de memória cada célula é localizada por uma linha de seleção e uma de bit. A linha de bit é a que lê e grava a informação via carga/descarga do capacitor através do transistor.

Figura 3.2. Relação entre custo (dólar/giga-bit) e rapidez (tempo de acesso) de três das principais memórias mais usadas atualmente. O custo reduz continuamente com o desenvolvimento.

Figura 3.3. Arquitetura de uma matriz de memória feita de material orgânico. Cada região orgânica compreendida entre um contato inferior e um superior forma uma célula de memória independente.

Figura 3.4. Exemplos de dispositivos chaveadores. (a) Chaveamento reversível em dispositivo feito com PAN. Depois de alcançada a tensão crítica, o dispositivo mantém seu estado ligado até que a tensão seja reduzida abaixo de V_{est} . As setas tracejadas indicam o sentido de varredura da corrente. (b) Chaveamento metaestável de um dispositivo feito com a molécula AIDCN. Após o dispositivo ter atingido a tensão crítica na primeira operação, ele permanece no estado ligado. Em ambos os casos o efeito independe da polaridade da tensão aplicada ao dispositivo.

Figura 3.5. Corrente filamentar formada em uma região mais favorável à injeção de cargas. A corrente local é mais intensa, podendo alcançar a condição de injeção dupla de portadores antes das outras regiões.

Figura 3.6. Estrutura química geral do PAN, na forma totalmente reduzida tem-se $x = 1$ e $y = 0$ e na forma totalmente oxidada $x = 0$ e $y = 1$.

Figura 3.7. Dependência $I(V)$ de um dispositivo TO/PAN/Ag obtido por Arias *et al.*, V_{crit} é o valor da tensão na qual a amostra diminui abruptamente sua resistência elétrica. O ponto V_{est} é o valor em que a amostra retorna ao estado de resistência elétrica alta.

Figura 3.8. (a) Circuito sugerido para a montagem de uma memória eletrônica com o uso de um dispositivo feito com PAN. (b) Esboço de um gráfico que relaciona a corrente I com a tensão sobre o dispositivo. V_E é uma tensão de espera tal que $V_{est} < V_E < V_{crit}$. (c) Os três valores da tensão (V) do pulso que o sistema de escrita aplica ao circuito, sendo que $V_E - \delta V$ leva o sistema ao estado lógico 0 ($I = I_0 \sim 0$ A) e $V_E + \delta V$ leva o sistema ao estado lógico 1 ($I_1 > I_0$).

Figura 3.9. (a) Dimensões dos contatos metálicos (~ 18 mm de comprimento), visto de cima. (b) Substrato com cinco contatos depositados e a seqüência da confecção dos dispositivos (risco e deposição). Cada contato riscado formará um dispositivo independente. (c) Aspecto final de um dispositivo visto de frente, os fios metálicos colados nas extremidades livres são para fazer as conexões para as medidas elétricas.

Figura 3.10. (a) Geometria da ponta piramidal Berkovich usada no nanoidentador para produzir os riscos nos contatos de Ag. (b) Ponta vista de cima indicando a direção e o sentido de avanço da ponta em relação a uma das arestas (chamada proa).

Figura 3.11. Esquema elétrico usado para análise do tempo de resposta de um dispositivo de chaveamento.

Figura 3.12. Circuito elétrico oscilante: V_{ApI} é uma fonte de tensão constante; R_A representa o dispositivo de PAN; V é um multímetro; R , R_L (resistor de leitura) e C determinam a constante de tempo no processo de carga.

Figura 3.13. Micrografia eletrônica de varredura de duas amostras de contatos de Ag sobre vidro. A espessura de ambos os contatos é de 67 nm. As cargas aplicadas foram: (a) 80 mN e (b) 160 mN.

Figura 3.14. Micrografia óptica de transmissão de duas amostras de contatos de Ag sobre vidro. A carga aplicada em ambos os contatos é de 20 mN. As espessuras são: (a) 80 nm e (b) 20 nm.

Figura 3.15. (a) Acúmulo de Ag gerado à frente da ponta durante o processo de formação do risco. (b) Risco sem defeitos gerado pela deformação uniforme produzida pela tensão de cisalhamento em filmes mais finos.

Figura 3.16. No gráfico menor interno mostra-se o perfil de um risco produzido por uma carga de 5 mN. O gráfico maior mostra a região do risco ampliada. As linhas tracejadas a , b e c formam um sistema de referência para a determinação da largura (l) do risco.

Figura 3.17. Perfil de um risco produzido por uma carga de 120 mN. As linhas tracejadas formam um sistema de referência como descrito anteriormente. A seta mostra a medida da largura do risco.

Figura 3.18. Curva de calibração relacionando a largura do risco em função da carga aplicada à ponta do nanoindentador.

Figura 3.19. Gráfico $I(V)$ de um dispositivo feito com carga de 40 mN. As setas indicam o sentido de varredura da corrente sobre o dispositivo.

Figura 3.20. Gráfico $I(V_{Apl})$ com escala logarítmica de corrente obtido do dispositivo cujo gráfico $I(V)$ é apresentado na Fig. 3.19.

Figura 3.21. Dependência da tensão crítica com a temperatura para amostras similares (40 mN), submetidas a dez ciclos consecutivos de operação.

Figura 3.22. Dependência de V_{crit} com a largura dos riscos para diversas amostras.

Figura 3.23. Dependência de E_{crit} (médio) com a largura do risco para diversas amostras.

Figura 3.24. Dispositivo submetido a dois ciclos de operação. O primeiro em atmosfera de N_2 e o segundo em condições ambientais de laboratório.

Figura 3.25. Gráfico “tensão versus tempo” $V(t)$ do experimento para determinar o comportamento de um dispositivo sujeito a aplicação de um pulso retangular de tensão de 9 V de amplitude e 100 ms de largura. A curva-1 representa o sinal lido sobre o resistor em série e a curva-2 representa o sinal aplicado pelo gerador de pulsos.

Figura 3.26. Comparação dos tempos de resposta (em escala \ln) obtidos em uma sequência de quatorze medidas consecutivas em uma amostra feita com risco de 10 mN de carga. A queda do tempo de resposta é aproximadamente exponencial (a reta representa um ajuste linear).

Figura 3.27. Gráfico $V(t)$ de um circuito oscilador com dispositivo feito com 160 mN. A tensão V_C é a tensão sobre o capacitor, que é a mesma do dispositivo. As

tensões V_{crit} e V_{est} estão indicadas somente para o primeiro ciclo de oscilação (carga-descarga). Gráfico inserido: detalhe do intervalo de 189 a 243 s.

Figura 3.28. Gráfico $V(t)$ do oscilador mostrado na Fig. 3.27. O intervalo de tempo corresponde a primeira carga do capacitor. A curva representa um ajuste exponencial.

Figura 3.29. (a) Processo de carga do capacitor, uma pequena fração da corrente (linha pontilhada) é desviada por $R_A = R_{Des}$. (b) Corrente de descarga (linha pontilhada) do capacitor através de $R_A = R_{Lig}$, o circuito $R_{Lig}C$ é realimentado pela corrente fornecida pela fonte (linha tracejada). Nos dois digramas: $R_{eq} = R + R_L$ (ver Fig. 3.12).

Figura 3.30. Representação esquemática, em uma situação ideal, da formação de um ciclo de oscilação (curva sólida). O ciclo é composto pela intersecção de uma curva de carga e uma de descarga (linhas pontilhadas), limitadas pelas tensões V_{crit} e V_{est} .

Figura 3.31. Curva $V_C(t)$ de um oscilador que apresentou tendência de estabilização. Neste circuito usou-se $R = 10\text{ M}\Omega$, $C = 1,0\text{ }\mu\text{F}$ e $V_{ApI} = 10\text{ V}$.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Percentual de crescimento da tecnologia de semicondutores orgânicos por região.

Tabela 1.2. Percentual de crescimento da tecnologia de semicondutores orgânicos por setor.

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas do polímero poli(isobuteno buteno) PIB24.

Tabela 3.1. Algumas moléculas que apresentam chaveamento em dispositivos feitos com camada ativa única e mono-constituída.

RESUMO

Apresenta-se nesta tese um método de encapsulamento para dispositivos orgânicos usando uma estrutura composta pelo polímero poli-isobuteno (PIB) e uma lâmina de vidro de cobertura. A viscosidade do PIB, à temperatura ambiente, proporciona um método de formação de uma camada polimérica sobre os dispositivos de maneira rápida e não agressiva. Devido ao seu caráter totalmente alifático, PIB é adequado para passivação de dispositivos emissores de luz e fotovoltaicos. A preservação observada de filmes de Ca encapsulados demonstra a eficiência do método para passivação de metais instáveis em ar. Comportamento elétrico $I(V)$ estável e aumento no tempo de vida operacional foram observados em dispositivos encapsulados com PIB. Este método dispensa uso intensivo de equipamentos tornando-se apropriado para laboratórios com recursos experimentais limitados.

Apresentam-se também nesta tese os resultados obtidos com dispositivos feitos com o polímero poli(5-amino-1-naftol) montados através de estruturas de contatos co-planares. Os dispositivos apresentam efeito de chaveamento reversível em sua resistência elétrica. Os contatos co-planares são formados por uma trilha de Ag depositada sobre vidro que é interrompida perpendicularmente por um risco uniforme e controlado. O efeito de chaveamento demonstrou-se dependente das condições ambientais. O tempo de resposta do dispositivo encontra-se tipicamente na ordem de milisegundos enquanto que o tempo típico de transição entre os estados de alta e baixa resistência encontra-se abaixo de

0,01 ms. Este efeito de chaveamento rápido sugere o uso dos dispositivos em circuitos de memórias digitais. Além disto, demonstra-se uma nova aplicação na qual o dispositivo pode ser usado em um circuito gerador de pulsos. Considerações a respeito do processo de chaveamento também são feitas.

ABSTRACT

In the present thesis, the use of polyisobutene (PIB) in a glass encapsulation method suitable for organic devices is demonstrated. The viscosity of the PIB, at environmental temperatures, provides a fast and non-aggressive passivant layer formation method for device protection. Due to its fully aliphatic character, PIB is suitable for passivating organic light-emitting and photovoltaic devices. The observed preservation of encapsulated Ca films demonstrates the PIB suitability for air-sensitive metals passivation. Stable $I(V)$ characteristics and increased operational lifetime were observed in PIB encapsulated organic devices. This encapsulation method is cheap, simple, and dispenses intensive equipment use, so that it is appropriate even for laboratories with restricted experimental facilities.

This thesis also presents the results obtained with switching devices made with polymer poly(5-amino-naphthol) between two co-planar contacts. The devices presented a reversible electrical resistance switching. The co-planar contacts are made with a Ag strip, deposited onto glass, which is interrupted perpendicular to its length by a uniform and controlled scratch. The switching effect demonstrated dependence of the environmental conditions. The device response time is in the millisecond order and the switching time between high and low resistances states lies typically below 0.01 ms. The fast switching effect is suitable for its use in digital memories devices. Furthermore, it is also presented a new application in which the

switching device can be used in a pulse generator circuit. Considerations regarding the switching mechanism are also made.

APRESENTAÇÃO GERAL

A evolução da eletrônica depende fortemente dos avanços na área da ciência dos materiais. Novos materiais com características eletrônicas próprias levam ao desenvolvimento de novos e melhores dispositivos eletrônicos. Um exemplo recente são os polímeros conjugados, que podem apresentar propriedades elétricas semelhantes aos metais e semicondutores convencionais. Características comuns aos polímeros, tais como flexibilidade, baixo custo e facilidade de serem produzidos e manuseados, agora podem ser incorporadas na eletrônica. A revolução que estes materiais trarão no dia a dia poderá ser concretizada em circuitos eletrônicos flexíveis e transparentes. Vários dispositivos eletrônicos utilizando estes materiais já estão sendo desenvolvidos como, por exemplo, diodos, LEDs (diodos emissores de luz), transistores, lasers e células fotoelétricas. Crescentes investimentos estão sendo feitos em pesquisas pela indústria eletro-eletrônica mundial nesta área, e seus resultados já estão sendo vistos na prática.

O trabalho apresentado nesta tese tem como objetivo contribuir para o avanço da eletrônica orgânica, assim como servir de referência para estudantes e pesquisadores no tocante à fundamentação e continuação da pesquisa. A tese é formada por dois trabalhos de pesquisa independentes apresentados em capítulos separados. Assim optou-se por estruturar esta tese em três capítulos, sendo que o primeiro trata de uma introdução geral à eletrônica orgânica. Os capítulos referentes às pesquisas seguem, cada um, a seguinte estrutura de seções:

“Apresentação”, “Introdução”, “Métodos Experimentais”, “Resultados e Discussão”, “Conclusões” e “Trabalhos Futuros”. Referências e apêndices são apresentados no final da tese.

O Capítulo 1 tem como objetivo dar uma motivação ao emprego de materiais orgânicos eletrônicos. Inicialmente apresentam-se as perspectivas econômicas da indústria eletrônica em relação aos produtos que potencialmente podem englobar a tecnologia orgânica. O capítulo segue mostrando a origem das propriedades eletrônicas das moléculas conjugadas, o mecanismo de transporte eletrônico e uma breve conceituação sobre o funcionamento de dispositivos orgânicos.

O Capítulo 2 é dedicado a apresentação de um método de encapsulamento tecnologicamente compatível com dispositivos eletrônicos orgânicos. Um dos maiores problemas da implementação efetiva de dispositivos orgânicos está relacionado à degradação do dispositivo devido a agentes do meio ambiente (principalmente oxigênio e água). Assim, para se obter um tempo de vida maior, é necessário uma estrutura protetora que envolva o dispositivo. O presente trabalho descreve uma técnica de encapsulamento usando o polímero poli-isobuteno (PIB) e uma lâmina de vidro de cobertura. PIB é um polímero eletricamente isolante, alifático, viscoso e quimicamente estável. Sua viscosidade à temperatura ambiente permite que a formação do encapsulamento seja simples, não agressiva, rápida e barata.

No Capítulo 3 apresenta-se um estudo sobre o desenvolvimento e as propriedades elétricas de dispositivos chaveadores elétricos. Neste caso o efeito de interesse é uma mudança abrupta da resistência elétrica que ocorre a uma

determinada tensão. Os dispositivos são construídos em geometria de contatos co-planares cujas camadas ativas são formadas pelo polímero poli(5-amino-1-naftol) (PAN). O fenômeno de ruptura da resistência ocorre independentemente da polaridade aplicada ao dispositivo. O principal interesse no efeito de chaveamento elétrico é sua aplicação em circuitos de memórias eletrônicas digitais. Neste trabalho propõe-se uma nova aplicação para tais dispositivos, utilizando-os em circuitos osciladores elétricos. Com os dispositivos feitos com PAN foi possível construir um circuito capaz de gerar pulsos de tensão. O circuito é constituído por um dispositivo chaveador, um capacitor e um resistor. A oscilação é obtida com um grau de simplicidade sem análogo na eletrônica convencional.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação.

Neste capítulo faz-se uma introdução e fundamentação geral à eletrônica de semicondutores orgânicos. Na seção 1.2 apresentam-se as perspectivas econômicas da indústria eletrônica em relação aos produtos que potencialmente podem englobar a tecnologia orgânica. Na seção 1.3 apresenta-se o modelo que explica a origem das propriedades eletrônicas das moléculas conjugadas que as torna similares aos semicondutores convencionais. Na seção 1.4 apresenta-se o mecanismo de transporte dos portadores de cargas dentro de um material semicondutor orgânico. A seção 1.5 faz uma breve discussão do papel da dopagem nos semicondutores orgânicos. A seção 1.6 mostra os mecanismos tipicamente propostos de transporte e injeção de cargas em dispositivos monocamadas.

1.2 Eletrônica Orgânica: Nova Perspectiva Tecnológica.

Moléculas de baixa massa molecular e polímeros, condutores ou semicondutores^[1,2,3], formam uma classe de materiais orgânicos que têm revelado grande potencial em aplicações na indústria eletrônica. Dispositivos comerciais tais como LEDs (diodos emissores de luz)^[4], transistores^[5], fotodiodos^[6] e lasers^[7] já foram demonstrados empregando a tecnologia de semicondutores orgânicos. Estes materiais abrem a possibilidade de desenvolvimento de dispositivos com grande área ativa, flexibilidade e baixo custo, se comparados à tecnologia convencional de materiais inorgânicos. Outra possibilidade que desperta grande interesse é a formação de nanoestruturas com funcionalidades eletrônicas. Assim, pode-se obter uma escala de integração maior do que a obtida pela eletrônica convencional, além de vantagens em custo, eficiência e consumo de energia.

Desde 1990 quando pesquisadores na Universidade de Cambridge demonstraram o fenômeno de eletroluminescência no poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV)^[8], os semicondutores orgânicos têm atraído crescentes investimentos em pesquisas e sua importância foi reconhecida com prêmio Nobel (Química-2000). Na Tabela 1.1 mostra-se o percentual de crescimento assim como o potencial futuro da tecnologia orgânica classificada por região.

Nos últimos dois anos, produtos comerciais contendo componentes baseados em semicondutores orgânicos começaram a ser comercializados. A tecnologia aparentemente adquiriu um rápido crescimento inicialmente alavancado pelos LEDs orgânicos (OLEDs).

Tabela 1.1. Percentual de crescimento da tecnologia de semicondutores orgânicos por região.

Região	2002-2003	CAGR 2002-2005
Europa Ocidental	26.7	33.9
Europa Oriental	25.2	33.1
Ásia / Pacífico	30.2	43.2
América do Norte	27.5	38.0
América do Sul	26.2	35.0
Resto do mundo	26.6	33.7
Mercado total	27.1	36.2

Observação: CAGR = compound annualized growth rate, indica mercado potencial.
 Fonte: Thin Film Manufacturing^[9].

O setor de OLEDs é o que retém atualmente o maior volume de investimentos, porém a tecnologia orgânica está tomando espaço rapidamente em outros setores. Na Tabela 2.1 mostra-se o percentual de crescimento da eletrônica orgânica por setor. A indústria de semicondutores totalizou em torno de US\$142 bilhões em 2002, dos quais os semicondutores orgânicos respondiam por menos de US\$300 milhões^[9].

Embora o desenvolvimento da tecnologia orgânica esteja em plena ascensão existem desvantagens que a impedem de se tornar uma alternativa definitiva à eletrônica convencional. Durabilidade e eficiência baixa são os principais problemas enfrentados pelos dispositivos orgânicos. Porém a grande variedade de compostos orgânicos que podem ser sintetizados, cada qual com propriedades únicas, bem como sua facilidade de manuseio, apontam para um futuro promissor com materiais cada vez mais eficientes e duráveis.

Tabela 1.2. Percentual de crescimento da tecnologia de semicondutores orgânicos por setor.

Setor	2002-2003	CAGR 2002-2005
Telas planas de grande área (televisores, monitores, etc.)	27.2	37.9
Telas planas de pequena área (carros, eletrônicos de consumo, etc.)	27.9	42.9
Telefones Celulares	27.7	37.7
Computadores de Vestir	23.9	31.7
Computadores Portáteis	26.3	36.7
Computadores - Agendas (PDA)	29.2	35.7
Etiquetas de Bagagens	27.9	37.7
Câmeras Digitais	29.7	34.4
Embalagens	26.7	31.8
Cartões e Etiquetas Inteligentes (RFID)	27.4	31.2
Células Solares Orgânicas	28.8	40.2
Demais Produtos Eletrônicos	27.5	35.1
Outros Produtos	21.8	36.9
Mercado Total	27.1	36.2

Observação: CAGR = compound annualized growth rate, indica mercado potencial.
 Fonte: Thin Film Manufacturing^[9].

1.3 Sistemas- π .

Moléculas e polímeros condutores/semicondutores são caracterizados pela presença do sistema- π , principal responsável pelas propriedades ópticas e eletrônicas destes materiais. Para introduzir o conceito de sistema- π será apresentado inicialmente o caso das moléculas poliméricas. Polímeros são moléculas muito grandes, formadas pela repetição de uma unidade molecular pequena, chamada mero. Polímeros conjugados^[1] são caracterizados por ligações simples (σ) e duplas (σ e π) ou simples e triplas alternadas ao longo da molécula. As propriedades de transporte eletrônico destes polímeros têm despertado grande

interesse na área da eletrônica, dada à sua similaridade com semicondutores e dielétricos inorgânicos^[3]. Na Fig. 1.1 mostram-se segmentos das estruturas químicas de alguns dos polímeros conjugados mais conhecidos.

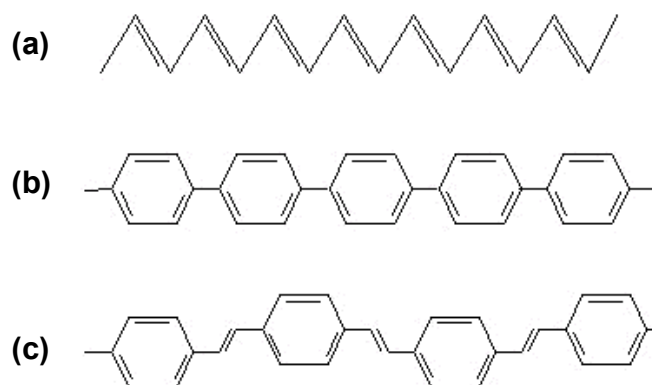


Figura 1.1. Segmentos das estruturas químicas dos polímeros conjugados: (a) Poliacetileno, (b) Polifenileno e (c) Poli(fenileno-vinileno).

As ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio ao longo de uma cadeia polimérica conjugada são formadas através de três orbitais sp^2 e um p_z , presentes em cada carbono. Os orbitais sp^2 derivam da hibridização entre um orbital s e dois p (p_x e p_y) que formam uma configuração mais estável para o carbono. A configuração final é dada por três orbitais sp^2 co-planares (plano xy), formando um ângulo de 120° entre si, e um orbital p_z perpendicular. As ligações carbono-carbono podem então se dar pela sobreposição entre orbitais sp^2 (ligações σ) e pela sobreposição entre orbitais p_z (ligações π) (Fig. 1.2)^[10].

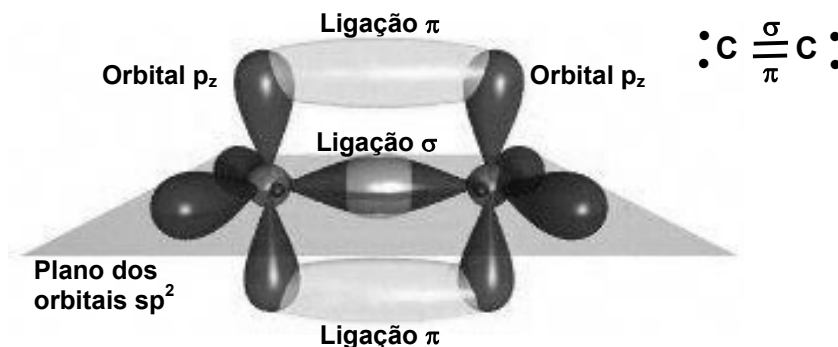


Figura 1.2. Formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A sobreposição de dois orbitais sp^2 forma uma ligação σ enquanto que a sobreposição de dois orbitais p_z forma uma ligação π ^[10].

A sobreposição de dois orbitais leva a um desdobramento da degenerescência energética, formando um orbital ligante e outro anti-ligante (indicado por “*”). Na ligação dupla entre os carbonos ocorre a formação de quatro orbitais: σ , σ^* , π e π^* (Fig. 1.3). Cada orbital pode comportar dois elétrons com spins opostos. Assim, a configuração mais estável é aquela na qual dois elétrons ocupam os orbitais menos energéticos, σ e π .

A diferença energética entre os orbitais π e π^* para o carbono, normalmente encontra-se em uma faixa mais favorável à absorção ótica na região visível do espectro eletromagnético (ou próxima). Como a diferença energética dos orbitais σ e σ^* é muito maior, as propriedades óticas são essencialmente governadas pelos orbitais π e π^* .

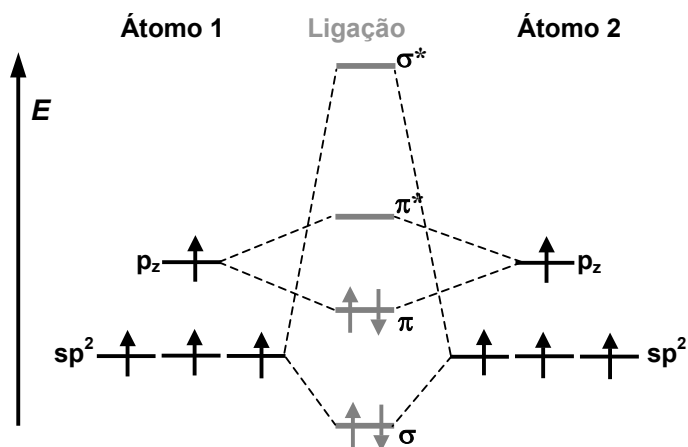


Figura 1.3. A sobreposição dos orbitais sp^2 e p_z , que formam a ligação dupla, faz com que ocorra o levantamento da degenerescência dos níveis de energia, formando na molécula resultante dois novos orbitais de dois níveis energéticos cada: $\sigma - \sigma^*$ e $\pi - \pi^*$. As setas indicam a ocupação eletrônica nos respectivos orbitais^[10].

Em polímeros conjugados as ligações π tornam-se delocalizadas ao longo da cadeia polimérica formando um sistema denominado sistema- π ^[11]. Na Fig. 1.4a ilustra-se qualitativamente a formação dos níveis de energia para uma molécula de benzeno. Cada átomo de carbono do benzeno contribui com um nível de energia para o sistema- π . O nível de energia mais baixo no conjunto de orbitais anti-ligantes π^* (ou banda π^*) é denominado LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). O nível de energia mais alto no conjunto de orbitais ligantes π (ou banda π) é denominado HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Estendendo esta análise para o caso do polímero polifenileno, constituído de um número n de benzenos ligados entre si, ocorre uma grande sobreposição dos orbitais π . Se considerarmos n infinito e a molécula como um sistema unidimensional, verifica-se

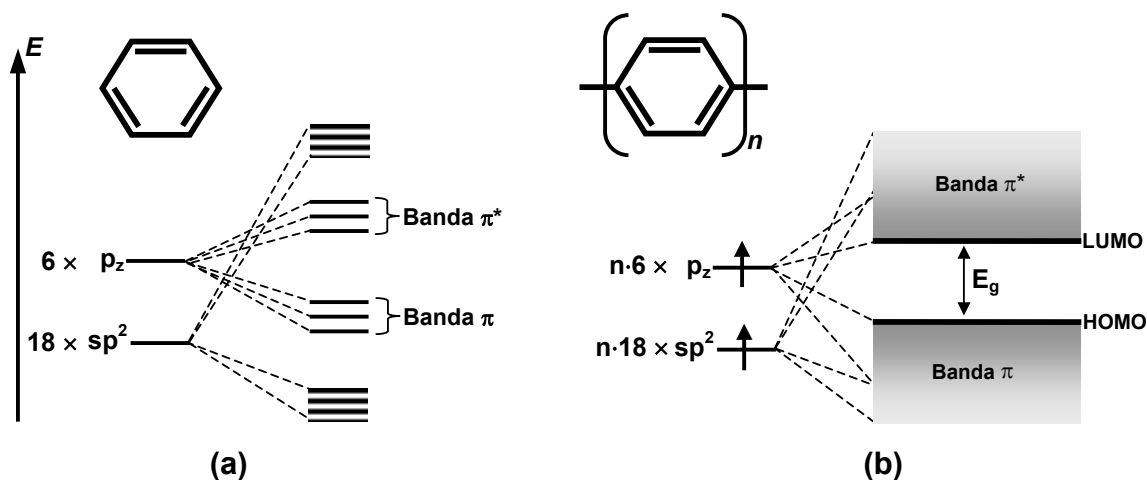


Figura 1.4. (a) Aparecimento de bandas de energia na molécula de benzeno devido à superposição dos orbitais moleculares. (b) Aproximação de banda rígida para o polímero Polifenileno decorrente da grande sobreposição dos orbitais moleculares (tomando n grande).

a formação de uma banda de energia similar àquela encontrada em semicondutores inorgânicos (Fig. 1.4b). A banda π corresponde à banda de valência (BV) e a banda π^* à banda de condução (BC). A 0 K, os estados eletrônicos da banda π estão completamente ocupados e os estados da banda π^* estão desocupados. A diferença de energia (E_g) formada entre o HOMO e o LUMO é conhecida como lacuna de energia (“*bandgap*” ou “*gap*”).

Uma das características únicas dos elétrons pertencentes ao sistema- π , elétrons- π , é sua delocalização. Esta propriedade, ou seja, a habilidade para mover-se de um átomo para outro surge porque a energia de ligação dos elétrons- π é muito menor que no caso dos orbitais σ , podendo ser mais facilmente

excitados. Excitações de baixa energia, diamagnetismo orbital e condução elétrica em moléculas ocorrem majoritariamente com elétrons- π .

Semicondutores orgânicos são polímeros ou moléculas conjugadas de baixo peso molecular que apresentam lacuna de energia E_g em torno de 2 eV. Este valor é muito alto para permitir a geração térmica de portadores livres à temperatura ambiente. Para tanto, o elétron tem que adquirir uma quantidade de energia muito grande para saltar para a banda de condução. Do ponto de vista da estrutura química, a transição de um elétron da banda π para a banda π^* corresponde à quebra de uma ligação π entre os átomos de carbono. Existem basicamente três maneiras de gerar cargas livres no semicondutor orgânico: injeção de cargas através de eletrodos condutores, excitação óptica ou dopagem.

1.4 Transporte Eletrônico.

Em semicondutores convencionais, como o silício cristalino, os elétrons de condução movem-se livremente sob a ação de um potencial periódico formado pelos átomos da rede. Nesta condição ocorre uma forte sobreposição entre estados eletrônicos, referidos como estados delocalizados. A delocalização dos elétrons se estende ao longo do cristal com um comportamento ondulatório descrito em termos de funções de Bloch.

Em semicondutores amorfos, desordenados, os átomos são distribuídos aleatoriamente no material. Por causa da falta de periodicidade os estados eletrônicos tornam-se localizados e a descrição em termos de funções de Bloch não é mais válida. O processo de condução dos portadores de cargas em

sistemas desordenados ocorre entre os estados localizados por um mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons, conhecido por “*hopping*”^[1,12]. Evidências através de medidas de condutividade dependente da temperatura e do campo elétrico indicam que o transporte em polímeros conjugados é mediado pelo mecanismo de “*hopping*”^[1].

A formação de bandas contínuas através do sistema- π , como descrito na seção anterior, é baseada na condição ideal na qual a molécula é considerada unidimensional, de comprimento infinito e isolada. Como consequência, surge a estrutura de bandas similar à de semicondutores inorgânicos. Porém, na prática, um semicondutor orgânico comporta-se como um sistema desordenado, formado por cadeias descontínuas e entrelaçadas. Estes defeitos produzem variações locais nos níveis HOMO e LUMO. Na Fig. 1.5a ilustra-se esquematicamente a desordem dos estados eletrônicos em um semicondutor orgânico. A desordem é caracterizada pela distância espacial (R) e pela diferença energética (W) entre os estados.

Na Fig. 1.5b mostra-se uma representação mais realista da distribuição dos estados eletrônicos em semicondutores orgânicos^[13]. Os valores apresentados no gráfico da Fig. 1.5b foram determinados para o PPV em específico. Contudo, a análise em termos de distribuições gaussianas pode ser estendida a todos os semicondutores orgânicos desordenados. Neste modelo o transporte ocorre nas regiões de maior densidade de estados, ou seja, onde a distância e a diferença energética entre os estados são menores. Nas regiões de menor densidade de estados, próximas às bordas das gaussianas, a transição entre estados dos

portadores de carga é desfavorecida. As linhas tracejadas na Fig. 1.5, chamadas de bordas de mobilidade, indicam o limite energético onde o transporte entre estados é favorável.

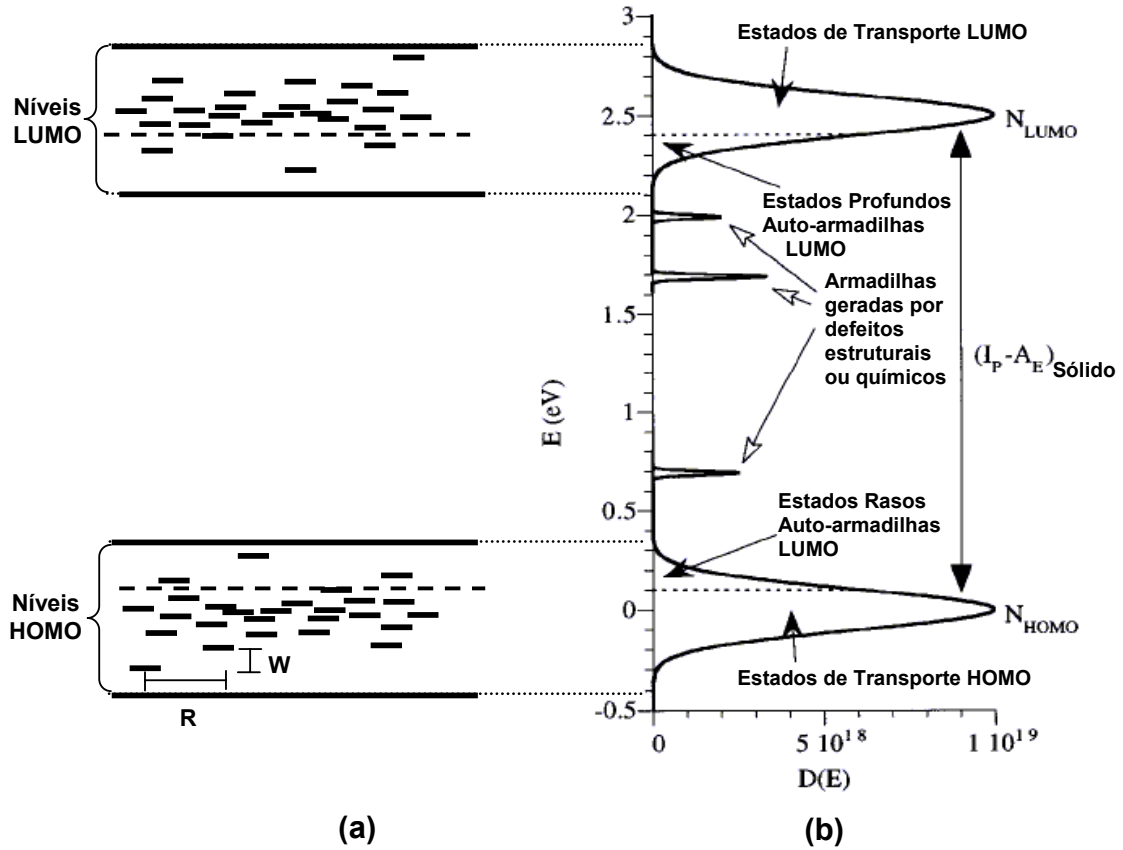


Figura 1.5. (a) Desordem nos estados eletrônicos de um semiconductor orgânico. W é a diferença energética entre estados e R é a distância entre estados. (b) Modelo de estrutura de bandas representada por distribuições gaussianas de estados^[13]. $D(E)$ é a densidade de estados, I_p é o potencial de ionização e A_E é a afinidade eletrônica. A lacuna de energia ("gap") é dada por $E_g = I_p - A_E$ ^[13].

1.5 Dopagem.

Como ocorrem nos semicondutores convencionais, as propriedades eletrônicas das moléculas conjugadas podem ser alteradas através da dopagem por impurezas doadoras ou aceitadoras de elétrons. Estas impurezas podem ser tanto átomos como moléculas, seu papel principal é retirar ou adicionar elétrons à cadeia polimérica. Semicondutores inorgânicos como Si e Ge podem ter suas propriedades eletrônicas sensivelmente modificadas com uma quantidade de dopante muito pequena, normalmente menor que 0,0001% dos átomos do material. Os dopantes produzem estados eletrônicos dentro da lacuna de energia da estrutura de bandas do semicondutor. Por outro lado, com uma concentração percentual de algumas dezenas (caracterizando uma liga), o semicondutor torna-se degenerado. Assim, uma alta densidade de portadores é produzida na banda de condução (ou valência). Neste estado a densidade de portadores não depende mais da temperatura e o material adquire um caráter metálico de condução.

Por outro lado, em semicondutores orgânicos a concentração de impurezas necessária para se alcançar um estado metálico de condução é muito maior que no caso inorgânico. Enquanto que em semicondutores inorgânicos as impurezas se encontram na escala de ppm (partes por milhão) em semicondutores orgânicos esta escala se encontra em mol% (massa molar relativa). A transferência de carga pode gerar uma densidade grande de portadores a ponto de o sistema ser caracterizado como metálico.

A alta concentração de dopantes necessária para alterar as propriedades elétricas de materiais orgânicos se constitui em uma vantagem em relação aos inorgânicos. Devido à sensibilidade a dopantes, os semicondutores convencionais

necessitam de ambientes absolutamente livres de impurezas para que possam ser manuseados. Estes ambientes elevam o custo de produção de dispositivos e circuitos eletrônicos integrados. Portanto uma eletrônica baseada em materiais orgânicos pode ter um custo significativamente reduzido devido a menor necessidade de um ambiente limpo para os procedimentos de formação dos dispositivos.

1.6 Processos de Condução em Dispositivos Orgânicos.

Inserindo-se uma carga elétrica em uma molécula conjugada cria-se uma distorção estrutural local que acompanha a carga. O sistema formado pelo portador de carga acoplado à deformação é conhecido como polaron. Por conveniência, polarons formados por elétrons e polarons formados por buracos (portadores de cargas positivas) são referidos simplesmente como elétrons e buracos.

Nesta seção, serão descritos brevemente os principais processos de condução que ocorrem em dispositivos feitos a partir de um filme semicondutor orgânico entre dois contatos metálicos. Os modelos de condução propostos normalmente se baseiam em processos predominantemente controlados pelo transporte através da camada ativa ou pela injeção de cargas através da interface metal/semicondutor.

Tipicamente os mecanismos de condução controlados pela camada ativa envolvem condução ôhmica, corrente limitada por carga espacial (SCLC)^[14,15] e condução limitada por carga espacial com distribuição exponencial de

armadilhas^[14,16,17]. Pode ser predito para estes processos que, sob campo elétrico constante, existe uma dependência da densidade de corrente J com a espessura da camada ativa d na forma $J \propto 1/d^n$ ($n \geq 1$). Porém, estes modelos falham em temperaturas baixas ($T < 100$ K) e não podem explicar a dependência do comportamento elétrico em função da composição dos contatos injetores^[18].

Para a descrição do processo de condução controlado pela interface será utilizada uma representação de estrutura de bandas para semicondutores orgânicos através de bandas contínuas (Fig. 1.6). Esta representação é uma simplificação que será adotada com propósitos meramente práticos. Na Fig. 1.7a mostra-se esquematicamente a estrutura física de um dispositivo de monocamada formado por um filme semicondutor entre dois contatos metálicos. Na Fig. 1.7b é feita uma comparação entre as estruturas de bandas de cada parte do dispositivo.

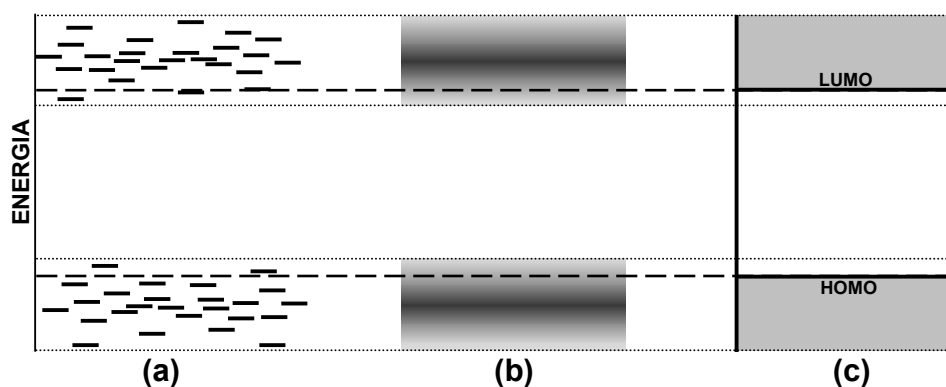


Figura 1.6. (a) Distribuição desordenada dos estados eletrônicos de um semicondutor orgânico. (b) Representação similar à de bandas contínuas na qual a tonalidade mais escura indica maior densidade de estados (dada pela distribuição gaussiana). (c) Representação simplificada através de bandas contínuas onde os níveis LUMO e HOMO são definidos pela borda de mobilidade (linhas tracejadas).

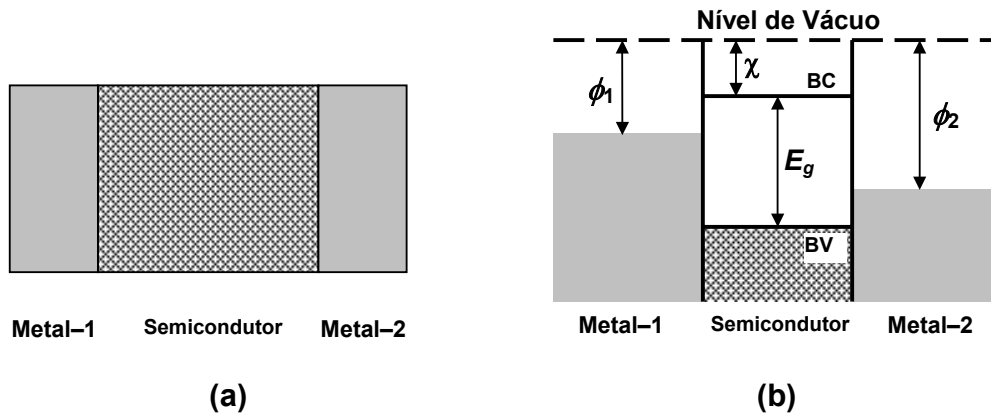


Figura 1.7. (a) Estrutura de um dispositivo monocamada tipo “sanduíche” metal/semicondutor/metal. (b) Comparação das estruturas de bandas dos componentes do dispositivo. Nos eletrodos ϕ_1 e ϕ_2 são as funções trabalho dos metais. No semicondutor: E_g é a lacuna de energia, χ é a afinidade eletrônica, BC e BV são as bandas de condução e valência, respectivamente.

Nesta representação, ϕ_1 e ϕ_2 são as funções trabalho dos contatos metálicos, χ é a eletroafinidade do semicondutor, E_g é a lacuna de energia do semicondutor.

Quando se consideram as estruturas antes do contato físico o dispositivo apresenta uma estrutura de bandas como mostrada na Figura 1.8a^[14]. Nesta configuração assume-se que a concentração de estados superficiais nas interfaces e a atividade elétrica de impurezas no semicondutor são desprezíveis. Após o contato, elétrons dos níveis de energias mais altos migram para os níveis mais baixos até que o equilíbrio dentro do dispositivo seja alcançado. Estabelecendo-se o equilíbrio, o dispositivo apresenta uma diferença de potencial intrínseca V_{intr} entre os contatos devido à migração de cargas dos eletrodos. A estrutura de bandas do semicondutor toma a forma de um paralelogramo (Fig. 1.8b).

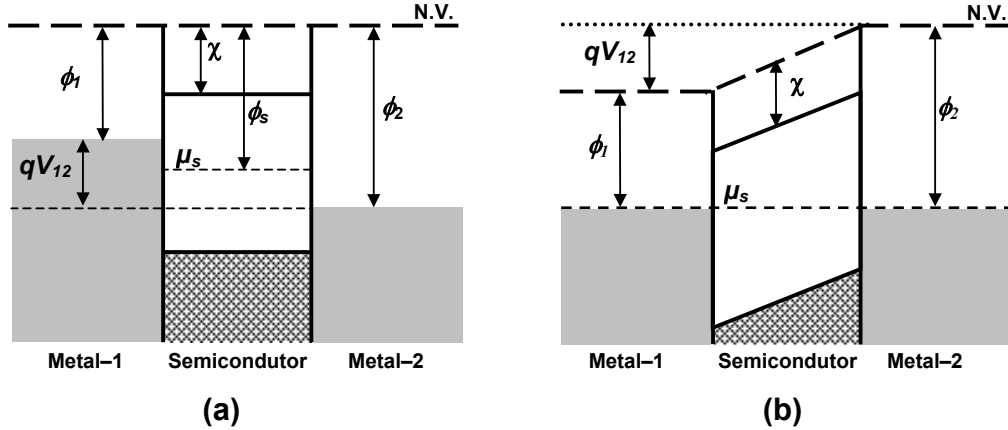


Figura 1.8. (a) Estrutura de bandas de um dispositivo fora do equilíbrio térmico. Na figura, μ_s é o potencial eletroquímico e ϕ_s é a função trabalho do semiconductor respectivamente, qV_{12} (q é a carga elementar do elétron) é a diferença em energia das funções trabalho dos eletrodos. (b) Após atingir o equilíbrio térmico, o sistema adquire um único potencial eletroquímico, surgindo uma diferença de potencial intrínseca $V_{intr} = V_{12}$ no dispositivo.

Suponha-se que as funções trabalho dos metais e do semiconductor (ϕ_s) são relacionadas como, $\phi_1 < \phi_s < \phi_2$ (Fig. 1.8a). Devido ao equilíbrio térmico, aparecerá um diferença de potencial intrínseca V_{intr} entre os eletrodos dada por^[14]:

$$V_{intr} = \frac{1}{q}[(\phi_2 - \chi) - (\phi_1 - \chi)] = \frac{1}{q}(\phi_2 - \phi_1), \quad (1)$$

assim, o campo intrínseco médio será dado por:

$$E_{intr} = -\frac{V_{intr}}{d}. \quad (2)$$

Pode-se perceber que quanto menor a espessura do filme (d) maior será o campo intrínseco através do semiconductor.

Define-se a polarização direta de um dispositivo, mediante a aplicação de uma diferença de potencial V_{Apl} , quando se polariza negativamente o metal de

menor função trabalho ϕ_1 e positivamente o metal de maior função trabalho ϕ_2 . O contato polarizado negativamente será referido como catodo e o contato polarizado positivamente será referido como anodo. Assim, elétrons são injetados para dentro do semicondutor através do catodo e buracos são injetados através do anodo. Na polarização direta quando o dispositivo é submetido a uma diferença de potencial $V_{Apl} = V_{intr}$ a estrutura de bandas do semicondutor retoma a sua forma retangular (como na Fig. 1.8a). Assim, ocorre o equilíbrio entre o campo elétrico intrínseco e o campo aplicado.

Na Fig. 1.9a mostra-se uma situação na qual $V_{Apl} > V_{intr}$ na polarização direta. A forma tomada pela estrutura de banda do semicondutor novamente é a de um paralelogramo. Desta forma surge nas interfaces uma barreira de potencial triangular entre os níveis de Fermi dos metais e as bandas de condução e valência

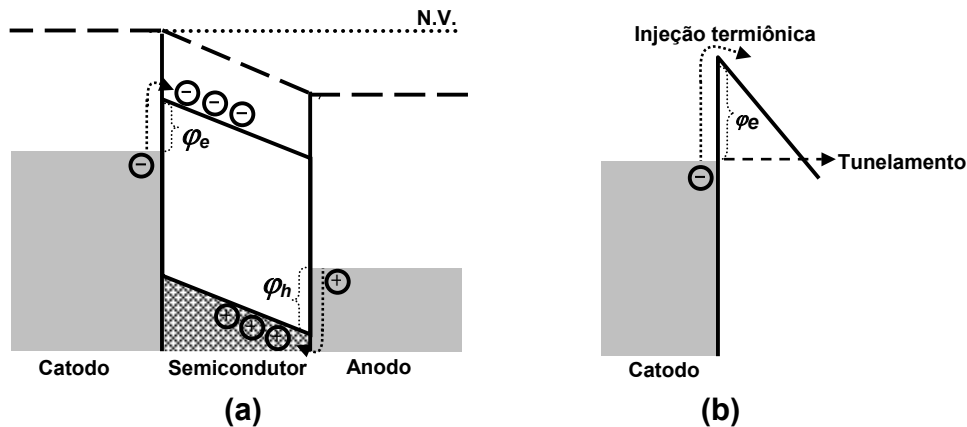


Figura 1.9. (a) Estrutura de bandas de um dispositivo durante a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. (b) Formação de uma barreira de potencial triangular para a injeção de elétrons para a banda de condução. A injeção pode ocorrer via emissão termiônica ou por tunelamento quântico através da barreira.

do semiconductor. Na interface metal–1/semiconductor é formada uma barreira de potencial de altura φ_e para a injeção de elétrons na banda de condução (Fig. 1.9b). Analogamente, na interface metal–2/semiconductor tem-se uma barreira^[14] de potencial de altura φ_h na qual os buracos têm que atravessar para serem injetados na banda de valência. Quanto menor a altura de barreira mais intensa será a injeção do portador correspondente. Assumindo que não ocorra transferência de carga, as alturas de barreiras são dadas por:

$$\varphi_e = \phi_1 - \chi \quad \text{para elétrons} \quad (3)$$

e

$$\varphi_h = \phi_i - \phi_2 \quad \text{para buracos,} \quad (4)$$

onde $\phi_i = E_g + \chi$ é o potencial de ionização do semiconductor. Quando se têm alturas de barreiras para os elétrons menores que as alturas de barreiras para buracos, a injeção será majoritariamente de elétrons. Nessa condição o dispositivo é chamado de “dispositivo de elétrons”. No caso da altura de barreira para buracos ser menor que a de elétrons, ocorrerá uma injeção majoritária de buracos. Nessa condição o dispositivo é chamado de “dispositivo de buracos”. Para alturas de barreiras iguais o dispositivo é chamado de “dispositivo de elétrons e buracos”. A injeção de um portador pode se dar por tunelamento quântico através da barreira ou por emissão termiônica (Fig. 1.9b). Para barreiras muito altas ou para baixas temperaturas a injeção por tunelamento pode ser o processo dominante. Em temperatura ambiente, os portadores de cargas no metal podem adquirir energia térmica suficiente para transpor a barreira. Neste caso o processo dominante será o de injeção termiônica.

Embora impreciso, este modelo simplificado de transporte de cargas através de interfaces metal/semicondutor é útil quando se deseja estimar o comportamento de um dispositivo orgânico. Porém, até este ponto, apresentou-se como ilustração um caso ideal no qual admitiu-se a ausência de estados eletrônicos nas interfaces. Em uma configuração mais realista, a região de interface metal/semicondutor pode apresentar um grau de desordem maior devido às interações entre o metal e o semicondutor^[18] (Fig. 1.10). Nesta situação surge uma desordem energética na região de interface caracterizada por uma

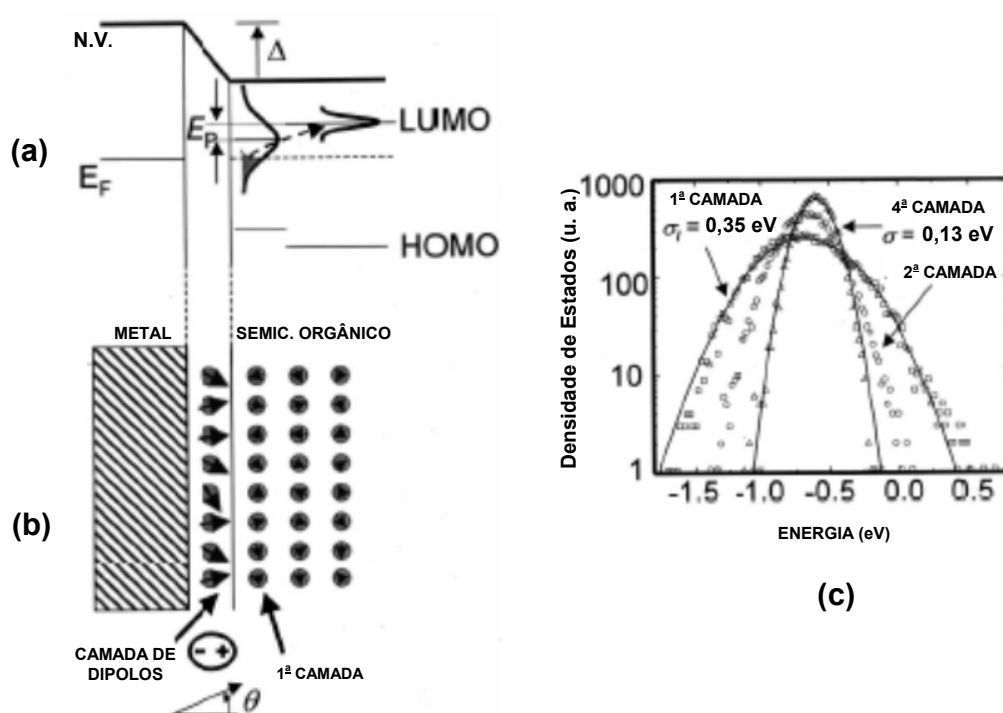


Figura 1.10. Modelo de processo de transporte de cargas através da interface metal/semicondutor orgânico^[18]. (a) Abaixamento do nível de vácuo devido à formação de uma camada de dipolos elétricos na interface metal/semicondutor. (b) Esquema ilustrando a camada de dipolos e as camadas orgânicas subseqüentes. (c) Variação da largura da distribuição gaussiana de estados para as primeiras camadas moleculares.

distribuição gaussiana de estados formados por dipolos induzidos. Devido a maior desordem na interface, a largura da distribuição gaussiana de estados do semicondutor, nesta região, também se torna maior. Como consequência da formação de dipolos, o nível de vácuo na interface sofre um rebaixamento. Portanto, para se obter um entendimento mais fundamental do processo de injeção nas interfaces metal/semicondutor é necessário caracterizar a distribuição energética, as origens da formação de dipolos e a largura espacial da distribuição de estados^[18].

CAPÍTULO 2

MÉTODO DE ENCAPSULAMENTO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS USANDO O POLÍMERO POLI-ISOBUTENO

2.1 Apresentação.

Este capítulo é dedicado ao trabalho referente ao desenvolvimento de um método de encapsulamento usando o polímero poli-isobuteno (PIB). Na seção 2.2 será dada uma introdução aos principais processos de deterioração de dispositivos orgânicos causados pela ação de agentes degradantes externos, em particular, água e oxigênio. Na seção 2.3 serão descritos alguns dos métodos mais comuns de encapsulamento de dispositivos orgânicos. Na seção 2.4 faz-se uma apresentação do PIB. A seção 2.5 mostra os procedimentos experimentais de encapsulamento e experimentos para se demonstrar a eficácia do encapsulamento. Os resultados serão apresentados e discutidos na seção 2.6. A seção 2.7 é reservada para as conclusões e a seção 2.8 para os trabalhos futuros.

2.2 Degradação e Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos.

Muito esforço tem sido empregado para se alcançar uma eletrônica orgânica cujo desempenho seja comparável ao da eletrônica convencional. Processos de degradação são grandes limitadores do uso de materiais orgânicos em dispositivos. Em particular, umidade e oxigênio são os principais agentes causadores de degradação. Além disso, o uso de metais quimicamente reativos de baixa função trabalho exige com que os dispositivos operem em condições inertes. Por exemplo, contatos de Ca se oxidam rapidamente quando expostos ao ar, inutilizando o dispositivo.

Pequenas quantidades de oxigênio ou água são suficientes para iniciar uma reação de formação de radicais livres que afetam as propriedades emissivas de polímeros eletroluminescentes^[1]. Degradação significativa em filmes de PPV [poli(*p*-fenileno vinileno)] expostos ao ar é gerada quando se irradia o filme com luz de comprimento de onda correspondente ao pico de emissão de sua eletroluminescência. Porém, em vácuo, a irradiação não produz nenhuma mudança. Este resultado indica que OLEDs feitos com derivados de PPV podem degradar em ar devido à sua própria emissão^[1].

Em OLEDs cujas camadas ativas são polímeros derivados de PPV, a foto-oxidação é considerada uma importante causa da redução da performance do dispositivo. Cumpston e Jensen^[2] propõem um mecanismo de foto-oxidação baseados no estudo de polímeros conjugados oxidados através da exposição à radiação ultra-violeta e visível. A transferência de energia do estado triplete gerado no polímero (derivado de PPV) para uma molécula de oxigênio resulta na

formação de oxigênio singlete. A ligação vinil da cadeia conjugada do PPV é quebrada quando um átomo de oxigênio singlete reage com ela. A reação produz a cisão da cadeia conjugada e a formação de grupos carbonila, diminuindo a luminescência do dispositivo. Grupos carbonila atuam como centros de supressão (“quenching”) da luminescência pela dissociação dos éxcitons^[3]. Sob circunstâncias idênticas, filmes de P3OT [poli(3-octiltiofeno), que não possui ligação vinílica] não apresentaram sinal de oxidação. Mais recentemente, Ma *et al.*^[4] observaram que a reação de foto-oxidação em derivados de PPV é mais complexa. Muitas espécies transientes envolvendo oxigênio singlete, super-óxido, estado triplete do PPV, radicais cátion e ânion do polímero são produzidos nesta reação.

Janssen *et al.*^[5] pesquisaram a influência da exposição ao oxigênio em dispositivos feitos com três tipos de derivados de PPV. Os filmes de PPV depositados sobre ITO eram expostos ao oxigênio sob irradiação de luz visível ou no escuro. Após a exposição, os cátodos de Ca eram depositados para a finalização dos dispositivos. Nas amostras feitas com PPV tratado sob iluminação, observaram além de um menor nível de corrente, uma queda na intensidade de luz e diminuição na eficiência. Observaram ainda a formação de grupos carbonila e uma redução da mobilidade dos elétrons. Nas amostras não irradiadas observaram queda na corrente, na eletroluminescência e nenhuma alteração na eficiência. Grupos carbonila não foram encontrados. Observaram que a incorporação de oxigênio no escuro é por interação Van der Waals. Mesmo em vácuo o oxigênio incorporado se fazia presente. Dependendo do derivado, observaram que o oxigênio migra para a interface PPV/Ca. Nesta região forma-se

uma camada de óxido que atua como barreira para injeção de elétrons diminuindo a emissão de luz.

A presença de água nas camadas orgânicas pode provocar diversos tipos de degradação no dispositivo. Filmes de PPV quando expostos ao ar podem adsorber moléculas de água produzindo mudanças conformacionais na cadeia e conseqüentemente na sua estrutura eletrônica^[6]. A incorporação de umidade em dispositivos pode gerar um processo de dissociação química da água na interface entre a camada ativa e o cátodo^[7]. Durante a operação do dispositivo a dissociação produz bolsas de gás que danificam (delaminação) os contatos abrindo caminho para a difusão de umidade e oxigênio externos.

Defeitos presentes na estrutura do dispositivo geram portas de entrada para oxigênio e água^[8] pela formação de furos (“pin-holes”). O aparecimento de furos pode originar-se pela presença de partículas estranhas durante o processo de fabricação^[8]. Durante a operação dos dispositivos observa-se o aparecimento de regiões escuras que se formam em torno do furo nas áreas ativas. Regiões estas que aumentam com o tempo de operação^[9].

2.3 Métodos de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos.

Para prevenir um baixo tempo de vida de um dispositivo orgânico devido à influência de agentes externos é necessário que se forme uma estrutura protetora em volta do dispositivo. Esta estrutura, ou encapsulamento, deve ser capaz de isolar o dispositivo da umidade e oxigênio. Muitos métodos de encapsulamento

vêm sendo desenvolvidos para se obter durabilidades comercialmente aceitáveis para os dispositivos orgânicos (meia vida de 10.000 horas a 100 cd iniciais).

Atualmente o desenvolvimento de técnicas de encapsulamento direciona-se para aplicações em OLEDs, por se encontrarem em fase de implementação industrial. Um método considerado estado da arte em encapsulamento de OLEDs consiste em enclausurar o dispositivo sob uma lâmina de vidro selada com resina epóxi^[10]. Nesta técnica uma fina camada de resina é depositada em volta do dispositivo, em atmosfera inerte (N₂), formando uma moldura. Uma lâmina de vidro é colocada sobre a moldura para fechar a estrutura. Após a cura da resina o dispositivo pode ser exposto ao meio ambiente. Com este método simples, o tempo de vida de um OLED pode aumentar em mais de duas ordens de grandeza se comparado a dispositivos não encapsulados^[10].

Métodos de formação de estruturas passivantes combinando camadas de materiais bloqueadores e absorvedores de oxigênio e água são propostos em muitos processos patenteados de encapsulamento para OLEDs. Por exemplo, estruturas intercalando camadas de óxidos, resinas ou metais estáveis (bloqueadores) e metais reativos como Li ou Mg (absorvedores)^[11,12]. Outros métodos utilizados incluem deposição de camadas de SiN^[13] ou SiC^[13,14] sobre o dispositivo, assim como o uso de encapsulantes líquidos^[15,16]. OLEDs montados sobre polietilenoteraftalato (PET) ou outros substratos flexíveis necessitam de estruturas protetoras também flexíveis. Uma estratégia que visa preservar as propriedades mecânicas dos dispositivos flexíveis consiste em formar múltiplas camadas alternando materiais inorgânicos e poliméricos^[17,18,19].

Uma técnica atrativa por ser tecnologicamente compatível para a indústria eletrônica orgânica é o encapsulamento totalmente orgânico. Zyung *et al.*^[20] desenvolveram um método que consiste na formação de camadas protetoras poliméricas flexíveis. Para isto utilizaram diversos polímeros de baixa permeabilidade a oxigênio e umidade, tais como, os derivados de polietileno, polivinil álcool (PVA), polivinil acetato (PVAc) e poli(naftalato de etileno) (PEN). Rendu *et al.*^[21] demonstraram que filmes de acetato de celulose e cloreto de polivinilideno usados como materiais encapsulantes são capazes de aumentar consideravelmente o tempo de vida de dispositivos feitos com PPV. Biebuyck *et al.*^[22] descreveram um método de encapsulamento flexível para OLEDs formando-se uma ou mais camadas de resinas derivadas de silicone (siloxanos). As resinas são escolhidas de acordo com as propriedades desejadas, por exemplo, transparência no comprimento de onda de emissão do OLED, índice de refração, método de cura, coeficiente elástico e resistência à umidade.

Contudo, os processos de fabricação de estruturas passivantes expõem os dispositivos a condições que podem ser agressivas aos materiais que compõem o dispositivo. A formação de filmes poliméricos é feita pela deposição da solução do polímero sobre o dispositivo. Porém, o solvente empregado na solução deve ser escolhido de modo a evitar interações com o dispositivo. Processos de cura, normalmente iniciados pela exposição à radiação ultra-violeta, promovem transformações físico-químicas na resina encapsulante. Nesta reação, produtos voláteis podem ser gerados, bem como tensões superficiais na interface formada entre a resina e o dispositivo. O processo de deposição de camadas de óxidos, nitretos ou outros materiais inorgânicos expõem os dispositivos a temperaturas

relativamente altas. Por exemplo, coberturas formadas por técnicas de deposição química de vapor (CVD) ou por “sputtering”. Assim, uma camada pré-passivante formada sobre o dispositivo pode ser necessária para o subsequente processo de encapsulamento.

Métodos de encapsulamento são normalmente voltados para aplicações em dispositivos orgânicos já desenvolvidos. Porém, em muitos casos, a proteção contra agentes degradantes também se faz necessária na fase de pesquisa e desenvolvimento. Principalmente no meio acadêmico, as etapas de investigação de um dispositivo orgânico são realizadas em laboratórios que possuem uma estrutura mais orientada às práticas químicas ou físicas. Nem sempre recursos de atmosfera inerte estão disponíveis para todas as etapas de montagem e caracterização dos dispositivos. Em tais circunstâncias é desejável um método simples e rápido de encapsulamento.

Polímeros butílicos formam uma classe de materiais cuja propriedade mais importante é a baixa permeabilidade a gases e líquidos. Acima da temperatura de transição vítrea estes polímeros apresentam menor permeabilidade (coeficiente de difusão), se comparados a outros tipos de elastômeros^[23]. Dentre estes materiais encontra-se o poli-isobuteno (PIB). O poli-isobuteno é um hidrocarboneto alifático mono olefínico, líquido, solúvel em hidrocarbonetos, solventes clorados e não oxigenados. Outras características incluem excelente isolamento elétrico, ampla faixa de viscosidade, resistência a oxidação pela luz a temperaturas moderadas e grande estabilidade química^[24]. As áreas de aplicação industrial do PIB incluem, por exemplo, selantes, colas, plastificantes, lubrificantes, revestimentos de cabos de fibra-óptica e fluídos dielétricos^[23,24,25].

Neste trabalho apresentam-se os resultados do desenvolvimento de um método de encapsulamento simples e rápido no qual emprega-se o PIB como material bloqueador de umidade e oxigênio^[26,27]. O processo é baseado no escoamento controlado do PIB entre uma lâmina de cobertura e o dispositivo/substrato. Assim, descarta-se o uso de solventes no processo de formação do filme polimérico. Os polímeros mais adequados para este propósito são os que apresentam maior índice de viscosidade. Como o PIB não precisa ser curado, alterações físico-químicas não ocorrem durante o processo de encapsulamento. O seu caráter alifático faz com que o material tenha uma alta transmissão ótica no espectro visível. Devido a estas características, o uso do PIB em um método de encapsulamento torna-se apropriado para aplicações em OLEDs e dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

2.4 Polímero Poli-isobuteno.

O polímero utilizado neste trabalho é o poli(isobuteno buteno), no qual aproximadamente 96% da cadeia é constituída pelo mero de isobuteno. Por causa da predominância do mero de isobuteno na cadeia, este polímero será referido apenas como poli-isobuteno (ou poli-isobutileno). O mero de isobuteno, cuja estrutura é mostrada na Fig. 2.1, possui uma massa molar de 56 g/mol. Comercialmente o poli-isobuteno é fornecido com massas molares na faixa de 260 a 4200 g/mol. Na Tabela 2.1 mostram-se algumas das propriedades físico-químicas do material usado neste trabalho, identificado por PIB24 pelo fabricante

(Polibutenos S. A. Ind. Químicas). Outras propriedades são apresentadas no Apêndice-A.

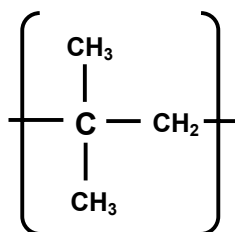


Figura 2.1. Mero de isobuteno. Constitui 96% da molécula do poli(isobuteno buteno).

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas do polímero poli(isobuteno buteno) PIB24.

PIB24	
Fração Aprox. de Isobuteno	96%
Peso Molecular Médio	940 g/mol
Viscosidade à 40 e 100 °C	7500 e 210 centistokes
Densidade	0,887 g/cm ³
Massa de Água Incorporada	50 ppm

Fonte: Polibutenos SA Ind. Químicas.

2.5 Métodos Experimentais.

2.5.1 Processo de Encapsulamento Usando PIB.

Na Fig. 2.2 mostra-se esquematicamente o processo de encapsulamento de um dispositivo orgânico montado sobre um substrato de vidro. Todo o procedimento é realizado em atmosfera inerte de N₂ (*glove box*). Inicialmente deposita-se uma quantidade pré-determinada de PIB sobre o dispositivo (Fig.

2.2b). A quantidade de PIB depositado deve ser ajustada de acordo com a área e a moleabilidade da superfície formada pelo dispositivo e o substrato. Sobre o depósito de PIB coloca-se uma lâmina de vidro para a cobertura (Fig. 2.2c). Alternativamente, pode-se depositar o PIB sobre a lâmina de cobertura para depois ser colocada com a face contendo o PIB por cima do dispositivo. Espera-se até que o PIB expanda a área de contato e preencha todo o espaço delimitado pela lâmina de cobertura e a superfície formada pelo dispositivo e o substrato (Fig. 2.2d). Opcionalmente pode-se selar as bordas da lâmina de cobertura com resina, por exemplo, epóxi. Assim a lâmina permanecerá fixa ao substrato e a borda da camada de PIB ficará confinada e isolada do meio externo.

A lâmina de cobertura colocada sobre o depósito de PIB e a superfície formada pelo dispositivo e o substrato formam um sistema capilar que induz a expansão da área de contato do polímero. Se uma quantidade insuficiente de PIB for depositada, o espaço não será totalmente preenchido. Por outro lado, uma quantidade excessiva de PIB formará uma borda externa do polímero em volta da lâmina de cobertura. Assim, a quantidade ideal deve ser determinada experimentalmente. Os melhores resultados foram observados com quantidades de PIB entre 0,7 e 2,5 g/cm² em dispositivos montados sobre substratos e lâminas de cobertura ambos de vidro. A expansão da camada de PIB pode ser acelerada aquecendo-se o substrato, tomando cuidado para não atingir uma temperatura que leve à degradação dos componentes envolvidos no dispositivo ou do próprio PIB, que despolimeriza em temperaturas superiores a 260 °C.

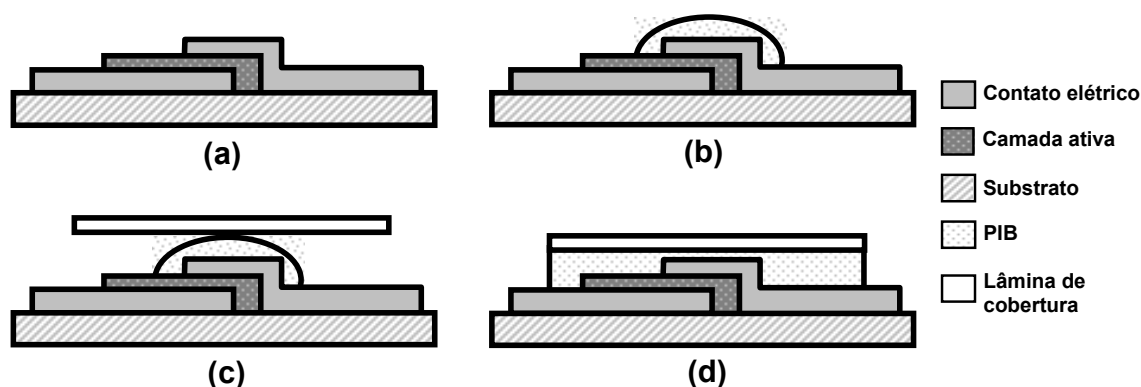


Figura 2.2. Processo de encapsulamento usando o PIB. (a) Dispositivo orgânico montado sobre um substrato. (b) Gota de PIB depositada sobre o dispositivo. (c) Lâmina de cobertura é colocada sobre o depósito de PIB. (d) PIB expande preenchendo todo o espaço, finalizando o encapsulamento.

Enquanto ocorre a expansão da área de contato do PIB, a lâmina de cobertura é puxada em direção ao dispositivo pela conservação do volume do polímero. Assim, o gás contido dentro do espaço é empurrado para fora. Para que não ocorra formação de cavidades na camada de PIB durante a expansão, é importante que se deposite o polímero em forma de uma única gota ou faixa reta. Após o término da expansão, uma fina película de PIB presente entre a lâmina de cobertura e o dispositivo impede que ocorra o contato entre ambos. Esta película também permite que a lâmina de cobertura possa ser deslocada lateralmente, com o devido cuidado, sem que haja algum dano físico ao dispositivo.

2.5.2 Encapsulamento de Contatos Metálicos.

Na Fig. 2.3 mostra-se o arranjo experimental usado para averiguar a eficácia do método de encapsulamento com o PIB em um contato de cálcio depositado sobre vidro. Neste experimento compara-se o tempo de degradação

do contato encapsulado com um não encapsulado, quando expostos às mesmas condições ambientais do laboratório. Para fazer a amostra depositou-se por evaporação à vácuo três contatos de Au de 70 nm de espessura sobre um substrato de vidro de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ e 1 mm de espessura. Filmes de Au depositados sobre vidro tendem a ter pouca adesão. Para contornar este problema recorreu-se a um tratamento químico que modifica a superfície do vidro tornando-a mais aderente ao Au^[28]. Pelo mesmo processo de evaporação, depositou-se dois contatos de Ca de 310 nm de espessura, 2 mm de largura e 17 mm de comprimento sobre os contatos de Au. As espessuras dos contatos de Au e Ca foram medidas usando um perfilômetro (Dektak3). Através do processo de encapsulamento descrito anteriormente, fez-se a proteção de apenas um dos contatos de Ca (o da direita no esquema da Fig. 2.3). Neste teste utilizaram-se 4,6 mg de PIB para uma lâmina de cobertura de vidro com dimensões de 18 mm x 18 mm e 0,2 mm de espessura.

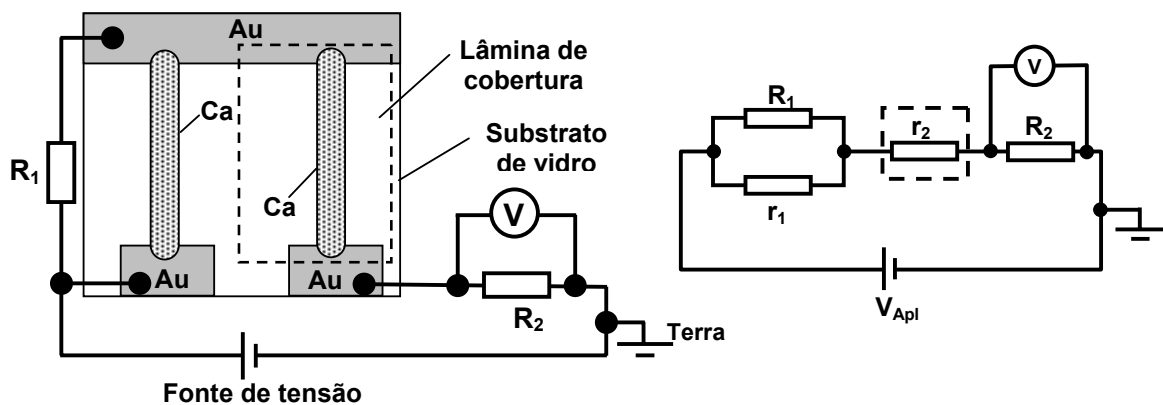


Figura 2.3. Arranjo experimental para se verificar a eficácia do encapsulamento de PIB na proteção de contatos de Ca. R_1 e R_2 são resistores de 100Ω , r_1 é a resistência do contato de Ca exposto ao ambiente e r_2 é a resistência do contato de Ca encapsulado.

Um sistema de medida elétrico conectado à amostra foi usado para monitorar seu comportamento durante o processo de exposição ao meio ambiente. Como indicado no diagrama da Fig. 2.3, dois resistores, R_1 e R_2 , de 100 Ω cada, são conectados aos contatos de Au. Uma fonte de tensão (Keithley, modelo 230) fornece uma diferença de potencial $V_{ApI} = 0,5$ V ao circuito. O comportamento resistência *versus* tempo [$R(t)$] do circuito é determinado medindo-se a tensão sobre o resistor R_2 (V_{R2}). Para isto usou-se um multímetro programável (Keithley, modelo 196) que registrava a tensão a uma taxa de 1 leitura/s. Assim, a resistência elétrica no circuito é determinada por $R(t) = \frac{V_{ApI}}{I(t)}$

onde $I(t) = \frac{V_{R2}}{R_2}$ é a corrente no circuito.

2.5.3 Encapsulamento de Dispositivos.

Não só contatos metálicos estão sujeitos a processos de deterioração devido a agentes degradantes externos. Muitos compostos orgânicos são sensíveis à umidade e oxigênio. Assim, o encapsulamento também deve ser capaz de passivar as estruturas orgânicas presentes em um dispositivo. Para se verificar a eficácia do encapsulamento com PIB em dispositivos orgânicos usou-se dispositivos feitos com o polímero P3OT^[29]. Na Fig. 2.4 mostra-se esquematicamente o arranjo utilizado para se montar vários dispositivos feitos com P3OT sobre um substrato. Uma lâmina de vidro de 18×18 mm² tratada quimicamente para melhorar a adesão de Au^[28] foi usada como substrato. Depositou-se por evaporação à vácuo um contato central de Au (~ 200 nm de

espessura) sobre o vidro, de acordo com as dimensões mostradas na Fig. 2.4. Sobre o contato de Au (anodo) depositou-se eletroquimicamente um filme de P3OT^[29] de 200 nm de espessura. A seguir, dois conjuntos de sete contatos de Al (cátodos) são depositados por evaporação à vácuo sobre o filme de P3OT. Cada contato de Al (~ 80 nm de espessura) forma um dispositivo independente, designado como Au/P3OT/Al, com uma área ativa de 1 mm². Uma lâmina de cobertura de 14 × 9 mm² e 0,2 mm de espessura contendo 2,2 mg de PIB foi usada no encapsulamento. Para acelerar a expansão do PIB, a amostra permaneceu aquecida à 40 °C durante o processo de encapsulamento. A área encapsulada foi dimensionada de modo a abranger apenas um dos conjuntos de dispositivos. Assim, sobre um mesmo substrato, dois conjuntos de dispositivos, encapsulados e não encapsulados, puderam ser comparados.

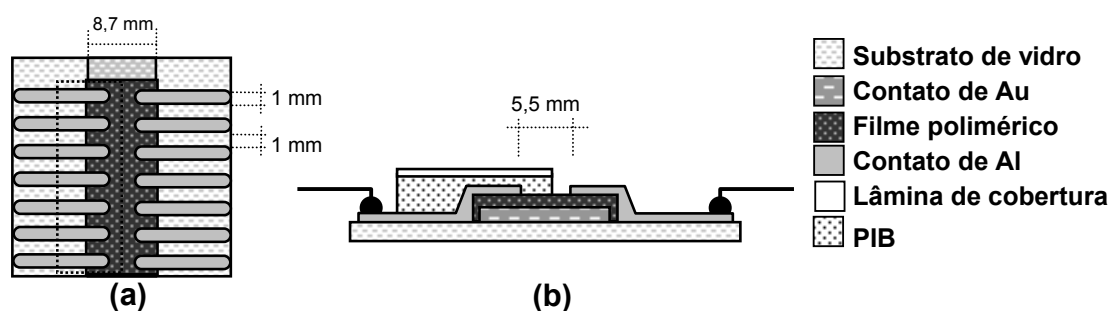


Figura 2.4. Aspecto geral da amostra composta por quatorze dispositivos Au/P3OT/Al sobre um substrato de vidro. (a) Vista superior, o retângulo tracejado indica a região encapsulada com PIB. (b) Vista lateral.

Para se determinar o comportamento $I(V)$ e submeter os dispositivos a um estresse elétrico, usou-se um arranjo formado por um multímetro, fonte de tensão e um resistor em série (Fig. 2.5). A fonte é conectada em paralelo a um circuito

composto pelo dispositivo e um resistor de leitura de $1\text{ M}\Omega$ em série. Um computador simultaneamente controla a tensão aplicada pela fonte (V_{Apl}) e registra a queda de tensão sobre o resistor (V_R) através de um multímetro. Os equipamentos utilizados são os mesmos que os citados na seção anterior. Em um ciclo de medida, a rampa de tensão $0\text{ V} \rightarrow V_{Máx} \rightarrow 0\text{ V}$ é aplicada à taxa de $5,71\text{ V/s}$ (1 medida a cada $0,175\text{ s}$). O *software* do computador fornece o gráfico da dependência $V_R(V_F)$. Pode-se transformar o gráfico $V_R(V_F)$ em um gráfico $I(V)$, sabendo que, pela lei das malhas de Kirchhoff, a queda de tensão sobre o dispositivo é $V = V_F - V_R$ e $I = V_R / R$. Os dispositivos foram submetidos a um estresse elétrico de seis ciclos de operações consecutivas para análise da degradação durante a operação.

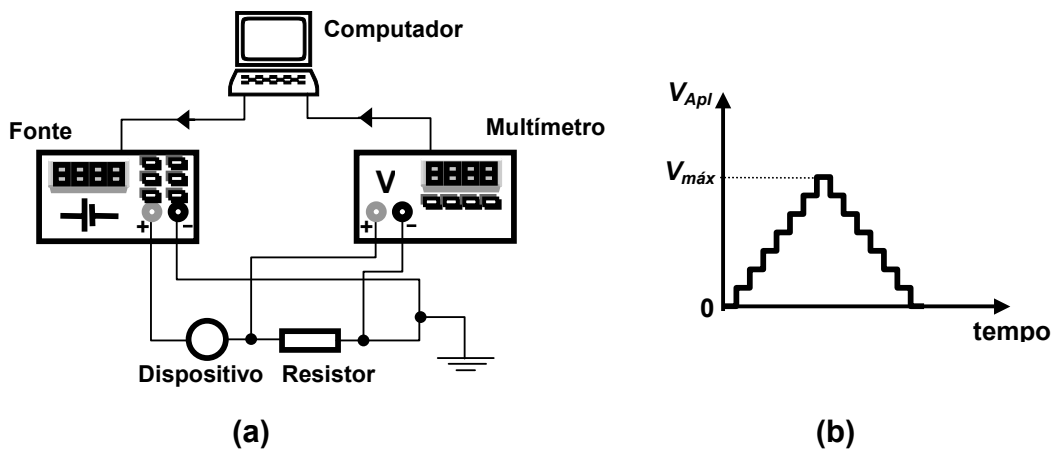


Figura 2.5. (a) Esquematização do sistema de medida elétrico para a determinação do comportamento $I(V)$ dos dispositivos. (b) Perfil de um período do sinal aplicado pela fonte ao circuito (rampa de tensão).

2.6 Resultados e Discussão.

No gráfico da Fig. 2.6 mostra-se o comportamento da resistência do circuito da Fig. 2.3 em função do tempo, $R(t)$, imediatamente após a amostra ter sido exposta às condições ambientais do laboratório. De acordo com o diagrama elétrico mostrado na Fig. 2.3 a resistência total do circuito é dada por

$R = \frac{R_1 \cdot r_1}{R_1 + r_1} + r_2 + R_2$. O primeiro termo da equação é devido à resistência

equivalente entre R_1 e r_1 : $\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{r_1}$. As resistências devidas às junções

Ca/Au são consideradas desprezíveis. O período de 0 a 1680 s corresponde à fase (A) na qual o contato de Ca não encapsulado conduz a corrente elétrica

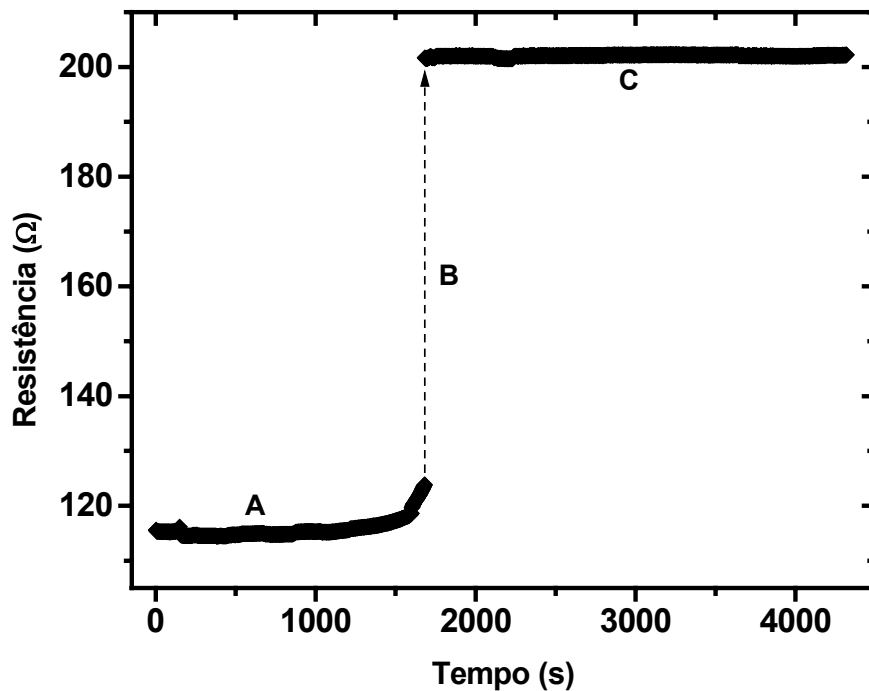


Figura 2.6. Gráfico do comportamento $R(t)$ da amostra descrita no experimento da Fig. 2.3 imediatamente após ser exposta às condições ambientais do laboratório.

enquanto degrada. A resistência na fase A é dada por $R_A \approx r_1 + r_2 + R_2$, já que $R_1 \gg r_1$. No período inicial de 0 a 1000 s observa-se que a resistência do circuito se mantém constante em $R_A \approx 115 \, \Omega$, ou seja, $r_1 + r_2 \approx 15 \, \Omega$. A região B do gráfico corresponde à fase na qual o contato de Ca não encapsulado pára de conduzir devido à degradação. Esta transição abrupta é mais rápida que 1 s, visto que nenhum ponto foi gravado entre A e C. A partir de 1681 s, na fase C, tem-se $r_1 \rightarrow \infty$. O circuito apresenta então uma resistência $R_C \approx 200 \, \Omega$ que é dada por $R_C = R_1 + r_2 + R_2$. Assim verifica-se que a resistência do contato de Ca encapsulado é desprezível, $r_2 \approx 0$. Portanto, no período inicial da fase A, tem-se $r_1 \approx 15 \, \Omega$. A fase C permanece em $R_C \approx 200 \, \Omega$ ao longo do tempo indicando que o contato de Ca encapsulado se mantém estável. As fotografias apresentadas na Fig. 2.7 mostram a condição dos contatos de Ca de acordo com as fases A, B e C indicadas no gráfico $R(t)$.

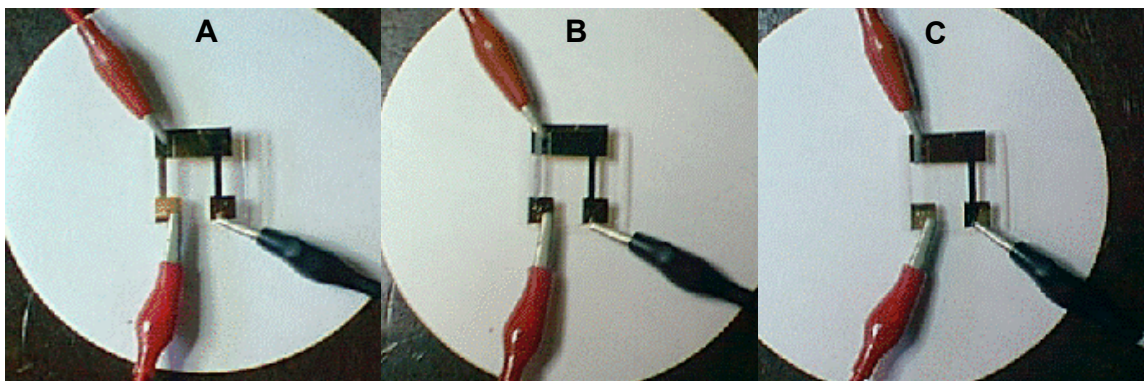


Figura 2.7. Fotografias do dispositivo usado para testar o encapsulamento em contatos de Ca. O contato encapsulado é o da direita. As letras A, B e C indicam em que período do gráfico $R(t)$ (Fig. 2.6) as fotos foram tiradas.

A espessura da camada de PIB formada entre a lâmina de cobertura e o substrato/dispositivo pode ser estimada sabendo-se a densidade do PIB e a massa utilizada. Considera-se inicialmente que o volume ocupado pelo dispositivo é muito pequeno se comparado ao volume da camada de PIB. Considera-se também que a camada de PIB ocupa um volume V de um paralelepípedo retangular com base de mesma área que a lâmina de cobertura e altura igual à espessura do PIB. Assim a espessura e pode ser determinada por:

$$e = \frac{V}{A} = \frac{m}{\rho \cdot A}$$

onde m é a massa de PIB depositada e $\rho = 0,89 \text{ mg/mm}^3$ a sua densidade (a 21 °C). No caso da amostra empregada no teste da Fig. 2.6 têm-se $m = 4,6 \text{ mg}$ e $A = 324 \text{ mm}^2$. A espessura estimada é então $e \approx 16 \text{ }\mu\text{m}$.

Observou-se que a camada de PIB permite que a lâmina de cobertura possa ser deslocada lateralmente, com o devido cuidado, sem que se provoque danos nas estruturas encapsuladas. O escoamento viscoso do PIB se deve a fraca interação existente entre suas cadeias moleculares, permitindo que elas deslizem umas sobre as outras. O deslocamento da lâmina gera uma tensão longitudinal (cisalhamento) na interface PIB/lâmina. A transmissão desta tensão para as camadas mais afastadas da interface é desfavorecida pela mobilidade das cadeias de PIB. Este processo se constitui em uma vantagem em relação aos encapsulamentos de estado sólido utilizados para uso em dispositivos flexíveis.

Após aproximadamente três dias observou-se uma pequena redução na área do contato de Ca na região da junção Ca/Au, juntamente com o aparecimento de uma região escura em sua volta. Na Fig. 2.8 mostra-se uma

fotografia indicando a região de fase escura. A degradação progrediu com o tempo levando à interrupção do contato de Ca em aproximadamente seis meses. Au e PIB são materiais estáveis, portanto não se espera que ocorra reação química com Ca. De acordo com o diagrama de fases para Au e Ca, estes metais não são miscíveis em temperatura ambiente. A causa da formação da fase escura na região Au/Ca não pôde ser determinada.

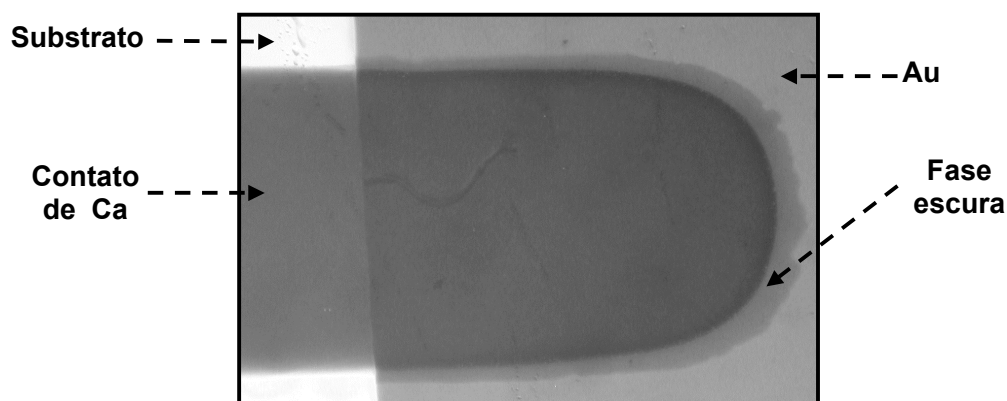


Figura 2.8. Fotografia de um contato de Ca mostrando a formação de fase que aparece na região da junção com o Au.

Em um teste feito em um encapsulamento de contato de Ca sobre vidro retirou-se a lâmina de cobertura fazendo com que o contato de Ca ficasse somente coberto com PIB. Verificou-se que o contato oxidou por completo em poucos minutos de exposição ao meio ambiente. O fato de uma camada de PIB sozinha não proteger o filme de Ca mostra que agentes degradantes podem difundir da atmosfera para dentro do PIB com certa facilidade. Com a presença da lâmina de cobertura a superfície exposta da camada de PIB fica restrita às bordas do encapsulamento. O selamento das bordas com material impermeável a

oxigênio e água pode produzir um encapsulamento mais eficiente em longo prazo. Observou-se também que, sem a presença de PIB, a lâmina de cobertura não evita a oxidação do contato de Ca. Portanto, a passivação deve-se a estrutura formada pelo polímero e pela lâmina de cobertura.

Observações subseqüentes em filmes de Ca depositados sobre vidro e encapsulados com as bordas seladas com epóxi apresentaram uma degradação lenta. Observou-se que o processo cessa após consumir aproximadamente 60% da área do filme. O filme remanescente permanecia sem alterações mesmo após um ano de exposição da amostra ao meio ambiente. Este resultado indica a ação de agentes degradantes incorporados ao PIB. Da Tabela 2.1 sabe-se que existe uma pequena quantidade de água presente no PIB, porém bolhas de ar também podem ter sido incorporadas durante o manuseio do polímero fora de atmosfera inerte. O fato do filme de Ca ter degradado parcialmente sugere que os agentes degradantes no PIB foram consumidos na oxidação do metal, estabilizando o encapsulamento. Um encapsulamento mais eficiente pode ser obtido adicionando-se ao PIB partículas absorvedoras de oxigênio e água.

A Fig. 2.9 mostra uma comparação entre o comportamento $I(V)$ de um dispositivo Au/P3OT/Al encapsulado e um não encapsulado operando em condições ambientais de laboratório. Na Fig. 2.9a têm-se o resultado para um dispositivo não encapsulado e na Fig. 2.9b o resultado para um dispositivo encapsulado. Pode-se perceber, pela comparação dos gráficos, que o dispositivo não encapsulado apresenta uma resistência elétrica diferencial maior a cada ciclo de tensão, enquanto que este fenômeno é suprimido no dispositivo com encapsulamento. Observa-se, porém, um pequeno aumento na resistência do

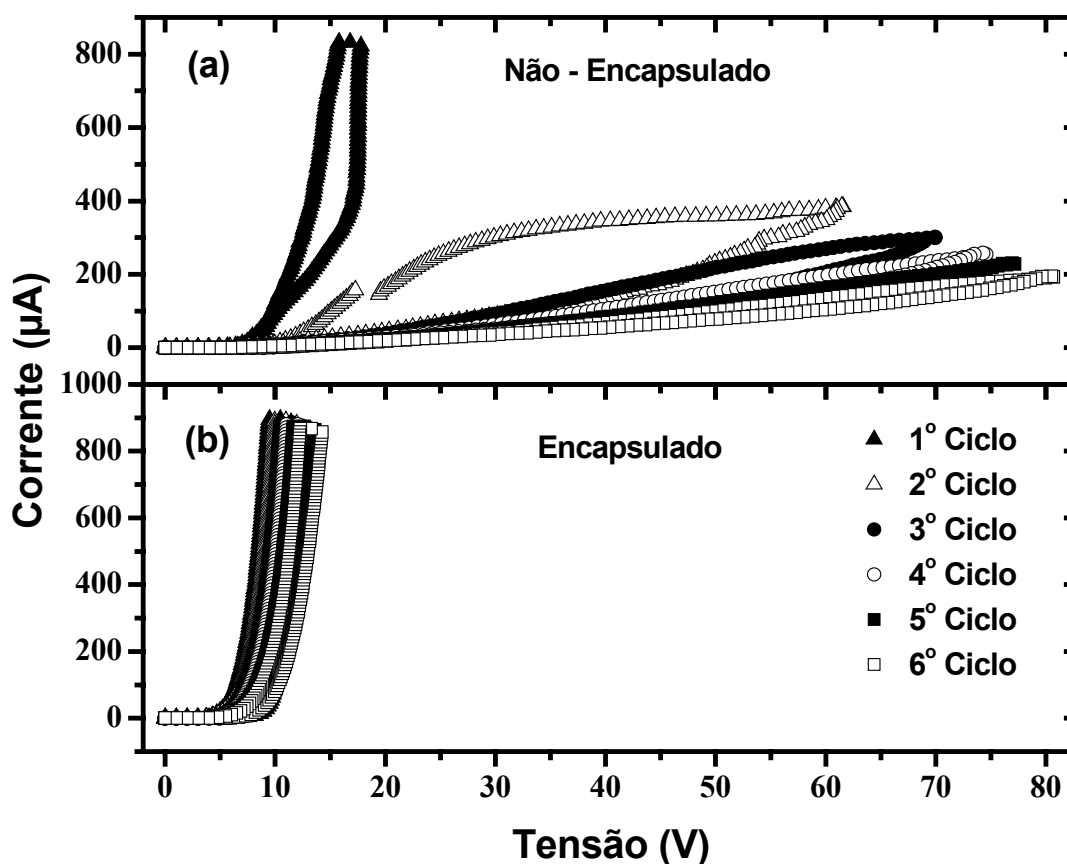


Figura 2.9. Comparação do comportamento elétrico entre um dispositivo Au/P3OT/Al não-encapsulado (a) e um encapsulado (b), quando operando sob as mesmas condições ambientais de laboratório.

dispositivo encapsulado, como pode-se perceber pelo deslocamento para tensões maiores da curva $I(V)$ gerada em cada ciclo.

Para garantir as mesmas condições de construção dos dispositivos compararam-se os resultados apenas entre amostras pertencentes a um mesmo substrato. O aumento dramático na resistência elétrica dos dispositivos não-encapsulados é atribuído a um processo de degradação devido à exposição ao meio ambiente. Embora os dispositivos encapsulados tenham mostrado um

comportamento elétrico mais reprodutível observou-se um pequeno aumento na resistência. Isto sugere uma pequena, mas não desprezível, contribuição de um processo de degradação interno. Resíduos de produtos da síntese ou da deposição do polímero, reações químicas entre os elementos do dispositivo, assim como a presença de oxigênio e água pode produzir degradação interna. A degradação pode gerar quebra da conjugação do material orgânico ativo bem como produzir centros de captura de cargas. Estes processos promovem uma redução na mobilidade dos portadores de cargas caracterizando o aumento da resistência no dispositivo. Processos de degradação interna são observados mesmo quando encapsulamentos herméticos são empregados^[30]. Portanto, também se deve considerar uma pequena contribuição interna à degradação acentuada mostrada pelos dispositivos não encapsulados.

Embora os dispositivos Au/P3OT/Al encapsulados tenham apresentado um comportamento elétrico mais estável, após quinze dias observou-se um significativo aumento na resistência elétrica, inutilizando-os. Através de microscopia óptica de transmissão verificou-se o aparecimento de furos nos contatos de alumínio nos dispositivos encapsulados. A Fig. 2.10 mostra uma fotografia dos furos gerados em um contato encapsulado.

A geração destes defeitos sugere uma mudança conformacional do filme polimérico abaixo do contato metálico. Um possível mecanismo responsável é a difusão de moléculas de PIB para dentro da camada ativa de P3OT. O PIB empregado neste trabalho é formado por cadeias poliméricas contendo em torno de dezesseis unidades de mero isobuteno. As ligações simples entre os átomos de carbonos da cadeia principal geram inúmeras possibilidades de conformação

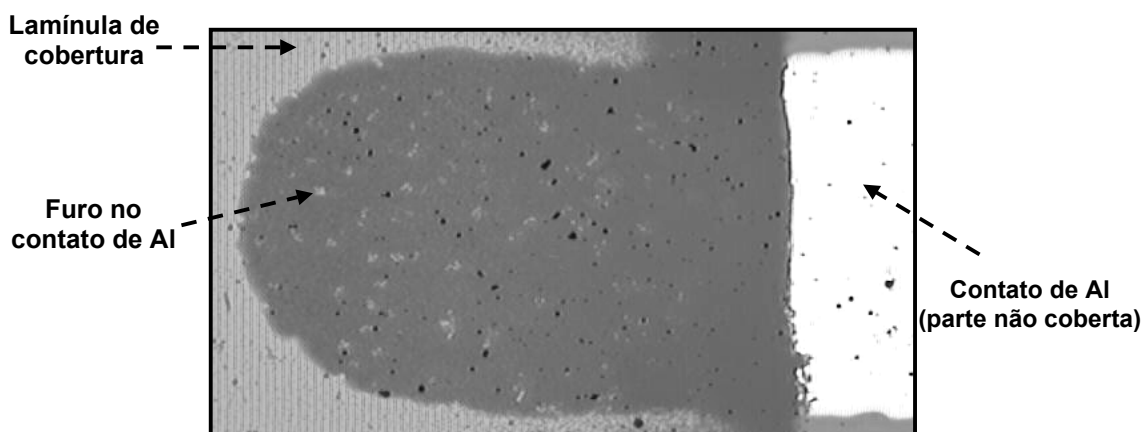


Figura 2.10. Micrografia óptica de transmissão de um contato de Al de um dispositivo Au/P3OT/Al após quinze dias encapsulado. Os pontos pretos são poeira assentada devido à exposição ao meio ambiente.

nas quais a molécula pode alternar. Os graus de liberdade conformacional podem fornecer à molécula de PIB mobilidade suficiente para facilitar sua difusão em meio orgânico. Nas regiões dos buracos, moléculas de PIB podem ter difundido através dos defeitos presentes nos contatos (*“pin-holes”*). Ao difundir para dentro da camada de P3OT o volume local aumenta, promovendo a delaminação do contato metálico. Além disto, as propriedades elétricas da camada ativa também podem ser afetadas pela presença de moléculas isolantes de PIB.

Observações posteriores feitas em contatos encapsulados de Al sobre filmes de PPV e PPP [poli(*p*-fenileno)] não revelaram a formação de furos nestes dispositivos. Os filmes de PPV foram feitos através da polimerização de seu precursor em atmosfera de N₂ à 250 °C por 2 horas^[31]. Os filmes de PPP foram formados por síntese eletroquímica diretamente sobre contatos de Au^[32]. A preservação dos contatos de Al indica que pode haver uma fraca interação entre o PIB e os materiais orgânicos. PPV é reconhecidamente um polímero de grande

estabilidade química que, uma vez sintetizado, torna-se intratável. Devido a esta propriedade é esperado que o PPV bloqueie a difusão de moléculas de PIB. Por outro lado, PPP é um polímero que não contém segmentos alifáticos. Isto sugere que as moléculas saturadas de PIB devem apresentar uma interação muito fraca com moléculas totalmente insaturadas. Portanto, os dispositivos encapsulados com PIB podem apresentar um tempo de vida mais longo determinado pela interação entre as moléculas de PIB com o material orgânico do dispositivo.

O problema da difusão de PIB para dentro da camada ativa pode ser solucionado com o uso de uma camada pré-passivante sobre o dispositivo. Encapsulamentos com PIB mais estáveis foram obtidos em OLEDs recobertos por uma fina camada pré-passivante de SiO_2 ^[33].

O encapsulamento com PIB tem apresentado bons resultados na passivação de dispositivos durante as fases de pesquisa e desenvolvimento. No gráfico apresentado no Apêndice B mostram-se os resultados obtidos em um teste onde foram comparados um OLED ITO/PVK:TPD:Alq₃/Al encapsulado com um não encapsulado. A camada ativa é composta por uma blenda de poli(N-vinilcarbazol) (PVK), N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamino (TPD) e alumínio tris-(8-hidroxiquinolina) (Alq₃). O encapsulamento foi usado para aumentar o tempo de vida do dispositivo para análise de decaimento da intensidade da luz emitida. Em outro exemplo, optou-se pelo método de passivação com PIB na fase de caracterização elétrica/óptica de OLEDs feitos com o polímero eletroluminescente poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenilenovinileno)^[34]. O método também tem sido empregado com sucesso em pesquisas de transistores de base metálica feitos com estruturas híbridas orgânica/inorgânica^[35,36].

2.7 Conclusão.

Neste trabalho demonstrou-se o uso do polímero PIB que, juntamente com uma lâmina de cobertura, formam uma estrutura de encapsulamento adequada para dispositivos eletrônicos orgânicos. A característica viscosa do PIB permite seu uso em um processo de encapsulamento simples, fácil, barato e não agressivo. A preservação de contatos de Ca do ataque de agentes degradantes externos demonstra sua viabilidade para passivação de metais reativos normalmente empregados como catodos em dispositivos orgânicos. Dispositivos baseados em polímeros conjugados passivados com o método envolvendo PIB mostraram um comportamento elétrico mais estável, quando comparados com dispositivos não encapsulados. O método apresentado aqui se demonstrou útil em trabalhos laboratoriais de caracterização de semicondutores orgânicos especialmente quando a disponibilidade de recursos de atmosfera inerte é limitada.

2.8 Trabalhos Futuros.

Sugere-se como trabalho futuro o estudo e desenvolvimento de um material composto por PIB e partículas (Mg, Ca ou Li, por exemplo) que possam neutralizar oxigênio e água em uma estrutura de encapsulamento. Com esta estratégia pretende-se evitar a degradação lenta de metais reativos como a observada em contatos de Ca. Outra função importante das armadilhas seria o bloqueio de agentes degradantes externos que venham a difundir para dentro do encapsulamento.

Sugere-se também um estudo sobre o uso de camadas pré passivantes para recobrir dispositivos cujas estruturas orgânicas apresentem a tendência de permitir a difusão de moléculas de PIB para dentro do dispositivo. O encapsulamento com PIB seria um passo seguinte ao processo de pré passivação. Esta camada não precisa ser necessariamente de material bloqueador de oxigênio e água. Sua função principal seria isolar as estruturas orgânicas do contato direto com a camada de PIB.

As sugestões apresentadas visam a obtenção de um método de encapsulamento com ação de longo prazo, com potencial para aplicações em dispositivos comerciais, especialmente dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

CAPÍTULO 3

DISPOSITIVOS CHAVEADORES FEITOS EM GEOMETRIA DE CONTATOS CO-PLANARES

3.1 Apresentação.

Este capítulo trata dos estudos realizados com os dispositivos chaveadores feitos com poli(5-amino-1-naftol) (PAN) e suas aplicações. A seção 3.2 faz uma introdução às memórias eletrônicas, a aplicação mais importante dos dispositivos chaveadores. Na seção 3.3 faz-se um apanhado geral sobre o efeito de chaveamento citando e descrevendo brevemente os principais trabalhos encontrados sobre o assunto. A seção 3.4 é dedicada à revisão dos resultados obtidos com dispositivos chaveadores feitos com PAN. Na seção 3.5 serão descritos os métodos experimentais de construção e caracterização dos dispositivos. Os resultados serão apresentados e discutidos na seção 3.6. A seção 3.7 e 3.8 serão destinadas às conclusões e trabalhos futuros respectivamente.

3.2 Memórias Digitais.

Memórias são dispositivos ou circuitos eletrônicos utilizados para armazenar uma alta quantidade de informações. São encontradas em uma grande variedade de equipamentos eletrônicos que movimentam centenas de bilhões de dólares em vendas por ano^[1]. O contínuo desenvolvimento tecnológico requer memórias com capacidades e velocidades cada vez maiores. Esta demanda faz com que a tecnologia atual de semicondutores empregada na construção de memórias seja levada ao limite de sua capacidade de integração de componentes. Consideráveis investimentos estão sendo feitos por governos em nível mundial assim como nas indústrias privadas e universidades^[1].

Memórias digitais modernas são baseadas em transições entre estados biestáveis elétricos, magnéticos ou ópticos. As memórias podem ser divididas em duas categorias de acordo com a capacidade de reter os dados armazenados: voláteis e não-voláteis. As voláteis retêm o seu conteúdo armazenado apenas enquanto estiverem alimentadas com energia elétrica. Os exemplos mais importantes desta categoria são as memórias eletrônicas SRAM (*static random-access memory*) e as DRAM (*dynamic random-access memory*). As não-voláteis mantêm a informação mesmo sem energia. Atualmente as memórias não-voláteis mais usadas são: disco rígido HDD (*hard disk drive*), CD-ROM (*compact disk - read only memory*) e as memórias eletrônicas *flash*.

As memórias SRAM e DRAM são exemplos de uma classe de memórias de acesso aleatório: RAM (*random access memory*). O que caracteriza uma memória RAM é a maneira como a informação (bit) é localizada. Nas memórias magnéticas

e ópticas é necessário que se faça uma varredura no meio para encontrar a posição da informação requerida. Nas memórias RAM cada célula possui um endereço único de localização. Como o acesso à informação é direto, as memórias RAM são caracteristicamente bem mais rápidas.

As memórias DRAM são universalmente as mais utilizadas no processamento de dados em computadores por serem relativamente rápidas e de baixo custo. O módulo de armazenamento de uma DRAM é formado somente por um transistor e um capacitor^[2] (Fig. 3.1). A informação, bit, é armazenada em forma de carga no capacitor. O nível lógico “1” é atribuído ao capacitor no estado carregado, enquanto que o nível lógico “0” é atribuído ao capacitor descarregado. Devido às inevitáveis correntes de fuga nos capacitores, a informação gravada (carga) se perde com o tempo. Assim, periodicamente, todos os módulos da memória devem ser lidos e re-gravados numa operação chamada de refrescamento. O tempo típico deste processo se encontra entre 1 e 10 ms/Mbit^[1]. Assim a dissipação de energia no refrescamento é contínua, podendo superar à

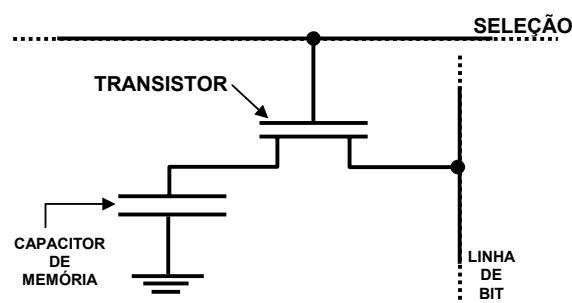


Figura 3.1. Diagrama elétrico de uma célula de memória DRAM. Em uma pastilha de memória cada célula é localizada por uma linha de seleção e uma de bit. A linha de bit é a que lê e grava a informação via carga/descarga do capacitor através do transistor.

do *chip* de processamento durante um período de inatividade (*stand by*).

As memórias SRAM são formadas por uma arquitetura mais complicada que as DRAM. Cada célula de memória é formada por um circuito lógico *flip-flop*, composto por vários transistores^[2]. As SRAM são mais rápidas que as DRAM e não necessitam de refrescamento. Contudo, o espaço físico ocupado é bem maior do que as DRAM, limitando a quantidade de células que se consegue integrar no circuito. As SRAM encontram sua principal aplicação como memória *cache*. Os processadores são bem mais rápidos do que as memórias DRAM, o que limita o desempenho do computador. Para solucionar este problema, usa-se uma pequena quantidade de memória mais rápida, SRAM (*cache*), que atua como intermediária na leitura e escrita de dados da memória DRAM^[2].

Computadores necessitam de memórias rápidas e que possam durar por mais de 10^{17} ciclos de re-escritas nas velocidades de processamento (*clock*) atuais^[1]. Atualmente a capacidade das memórias *flash* é de tipicamente 10^6 ciclos, enquanto que o HDD alcança 10^{12} ciclos e a DRAM mais de 10^{15} ciclos^[3]. Outro parâmetro importante é o tempo de retenção das informações das memórias não-voláteis. O tempo de retenção deve ser de pelo menos 10 anos e, para arquivamento, pode-se necessitar mais de 100 anos^[3].

Durante o processo de desligamento de um computador, o sistema operacional salva as informações contidas na DRAM para o disco rígido. Quando o computador é ligado e o sistema inicializado, as informações são re-lidas do disco rígido para a DRAM. Substituindo a DRAM por uma outra memória não-volátil, de rapidez comparável, o tempo de inicialização seria praticamente instantâneo. Além disto, este processo promoveria economia de energia e

aumento da vida de baterias. Porém as memórias não-voláteis atuais são muito lentas e/ou caras para substituírem as DRAM. No gráfico da Fig. 3.2 compara-se o custo e o desempenho de três das principais memórias^[3].

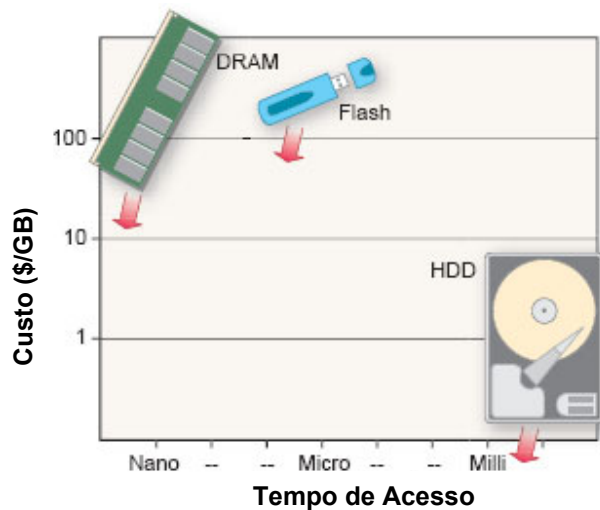


Figura 3.2. Relação entre custo (dólar/giga-bit) e rapidez (tempo de acesso) de três das principais memórias mais usadas atualmente. O custo reduz continuamente com o desenvolvimento. Campbell^[3].

DRAM, SRAM e memórias *flash* são atualmente as principais memórias baseadas em semicondutores. Porém estes dispositivos possuem sérias limitações de escala de integração de seus componentes comprometendo seu uso futuro em equipamentos de alta performance. Os atuais circuitos de memórias são fabricados sobre silício usando técnicas de fabricação extremamente complexas. Estas técnicas (litografia, corrosão e deposição^[4]) estão atualmente chegando perto do seu limite de resolução. Processos que envolvam dimensões abaixo de 30 nm tornam-se muito difíceis^[1]. Além disto, os transistores podem se tornar muito pequenos para funcionarem corretamente. Efeitos quânticos indesejáveis tais como tunelamento de elétrons através de camadas de óxidos e campos

elétricos excessivamente elevados devido aos pequenos espaços impedem uma operação satisfatória^[1].

Limitação na escala de integração, tempo de refrescamento e consumo de energia são problemas que crescem junto com o progresso contínuo das memórias. Em curto prazo, o mercado de informática demandará por aplicações onde serão necessárias memórias com capacidades na escala de multi-gigabits que poderão operar com dispositivos de comunicação. Novas tecnologias já estão em fase de pesquisa e, em especial, as baseadas em estruturas eletrônicas moleculares têm despertado grande interesse.

Em anos recentes, numerosos trabalhos científicos têm reportado células de memórias feitas com materiais orgânicos (macromoléculas ou polímeros) que apresentam estados biestáveis elétricos. Estes dispositivos são capazes de transitar abruptamente (chavear) entre dois estados de alta e baixa resistência elétrica. As duas fases podem ser selecionadas através da aplicação de uma tensão adequada. O estado da célula pode ser lido medindo-se a corrente no circuito através de uma voltagem menor. Estas células possuem uma geometria simples de apenas dois terminais (componente discreto). Assim, pode-se dispô-las em uma matriz plana organizada por linhas e colunas (endereçamento)^[3,5], como ilustrado na Fig. 3.3. A espessura da camada ativa orgânica pode, em tese, atingir valores em escala molecular. Além da vantagem de se obter uma integração muito maior, o custo de produção das memórias orgânicas torna-se significativamente menor devido à sua arquitetura simples. Existe atualmente uma denominação comercial para referir, de um modo geral, memórias de estado sólido baseadas em transições entre duas fases resistivas^[1]: OUM (*Ovonic Unified Memory*).

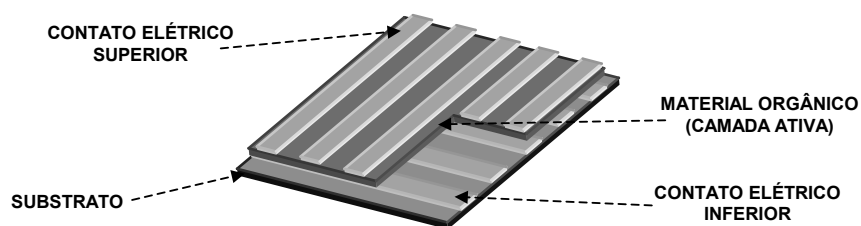


Figura 3.3. Arquitetura de uma matriz de memória feita de material orgânico. Cada região orgânica compreendida entre um contato inferior e um superior forma uma célula de memória independente^[3,5].

3.3 Efeito de Chaveamento Elétrico em Dispositivos Orgânicos.

Entende-se por chaveamento uma mudança abrupta de estado ou fase de uma substância ou de um sistema. Sistemas chaveadores necessitam de um estímulo externo para que possam transitar entre duas ou mais fases. Uma mudança abrupta de estado que possa ser controlada encontra aplicações potenciais em dispositivos de armazenamento de informações. O foco deste trabalho é dirigido a dispositivos feitos com materiais orgânicos que apresentam a capacidade de transitar abruptamente entre estados de baixa e alta condutividade elétrica. O efeito de chaveamento elétrico tem sido observado há mais de trinta anos, tanto em dispositivos feitos com semicondutores amorfos inorgânicos, principalmente vidros calcogênicos^[i]^[6,7], quanto em materiais orgânicos macromoleculares^[8] ou poliméricos^[9].

A forma mais comum com que os dispositivos chaveadores orgânicos são construídos é através da formação de um filme de material orgânico entre dois

ⁱ Composto vítreo semiconductor cujas propriedades elétricas/ópticas são controladas pela adição de calcogênios (normalmente S, Se ou Te). Por exemplo, $\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{48}$.

contatos metálicos, formando uma estrutura tipo “sanduíche”, sobre um substrato. Esta geometria será indicada como *contato-1/camada ativa/contato-2* de acordo com a ordem, da esquerda para direita, com que as estruturas foram formadas a partir do substrato.

Quando um dispositivo chaveador é inicialmente submetido a uma tensão aplicada crescente, observa-se um estado de resistência elétrica alta (estado desligado). Quando a tensão alcança um determinado valor crítico, V_{crit} , o dispositivo transita abruptamente para um estado de resistência elétrica menor (estado ligado). Este estado de alta condutividade pode ser mantido (memorizado) sob certas circunstâncias. De acordo com as condições de permanência do estado ligado o efeito de chaveamento será classificado em dois tipos: reversível e metaestável. No primeiro caso, o estado ligado é mantido enquanto o dispositivo estiver sujeito a uma tensão aplicada acima de um determinado valor mínimo, V_{est} (tensão de estabilização). Abaixo de V_{est} o dispositivo retorna ao seu estado inicial de alta resistividade. O chaveamento reversível (em material orgânico ou não) é muitas vezes referido como chaveamento tipo Ovshinsky (*Ovshinsky switching*, também referido como *threshold switching*). No chaveamento metaestável (*memory switching*), o estado de alta condução permanece mesmo quando se interrompe a tensão aplicada. Neste caso, o retorno ao estado desligado normalmente ocorre pela aplicação de um estímulo como, por exemplo, pulso de corrente, aquecimento ou aplicação de uma tensão de polaridade inversa. Na Fig. 3.4 mostram-se os comportamentos elétricos $I(V)$ de um dispositivo com chaveamento reversível (Fig. 3.4a) e outro metaestável (Fig. 3.4b). Estes exemplos serão discutidos em mais detalhes no decorrer do texto.

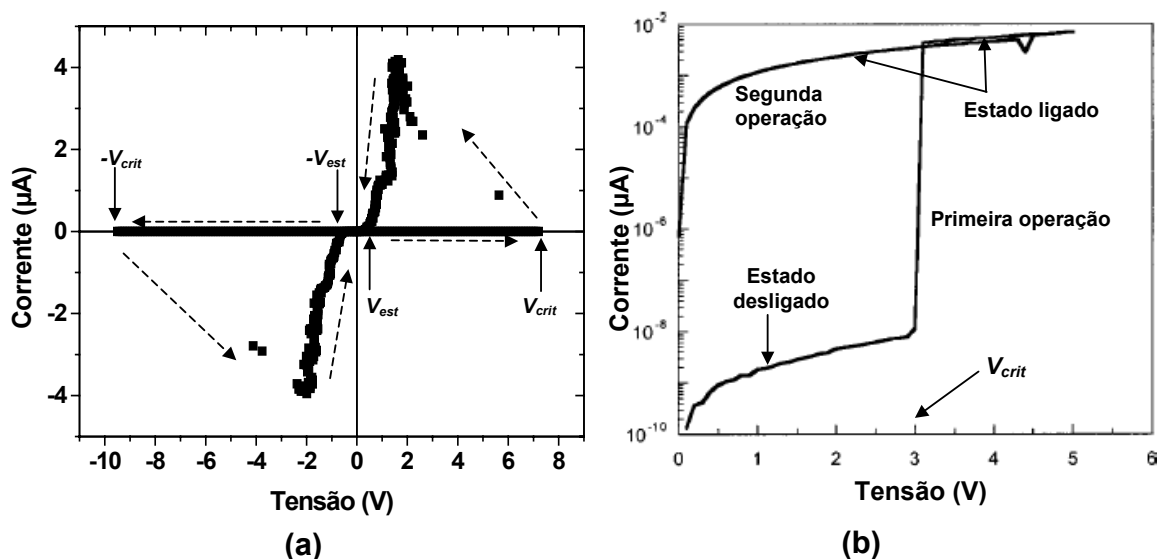


Figura 3.4. Exemplos de dispositivos chaveadores. (a) Chaveamento reversível em dispositivo feito com PAN^[44]. Depois de alcançada a tensão crítica, o dispositivo mantém seu estado ligado até que a tensão seja reduzida abaixo de V_{est} . As setas tracejadas indicam o sentido de varredura da corrente. (b) Chaveamento metaestável de um dispositivo feito com a molécula AIDCN^[26]. Após o dispositivo ter atingido a tensão crítica na primeira operação, ele permanece no estado ligado. Em ambos os casos o efeito independe da polaridade da tensão aplicada ao dispositivo.

Nos trabalhos encontrados sobre chaveamento em dispositivos orgânicos não existe uma convergência a respeito do mecanismo responsável pela mudança do estado de condução. O efeito tem sido observado em dispositivos feitos com materiais macromoleculares, poliméricos, compósitos e complexos de transferência de carga. A ampla gama de materiais empregados em diferentes configurações de dispositivos leva a diferentes interpretações do mecanismo. As interpretações são, na maior parte dos casos, de caráter especulativo. Os

mecanismos de mudança de condução propostos podem envolver rearranjo estrutural, rearranjo eletrônico ou ambos. Os processos de mudanças estruturais, normalmente assistidas por aquecimento localizado, envolvem rearranjo molecular (amorfo/semicristalino), movimentos moleculares ou atômicos. Os rearranjos eletrônicos envolvem formação de complexos de transferência de cargas, processos de eletro-redução/oxidação e mudanças na conformação das moléculas^[10].

Um processo particularmente envolvido em regime de campo elétrico alto, normalmente acompanhado de rearranjo estrutural, é o de corrente filamentar^[6,11]. Tomando como exemplo materiais cristalinos, pode-se imaginar que a interface entre um eletrodo e a superfície cristalina não é microscopicamente idêntica de domínio em domínio. As condições superficiais nunca são homogêneas e uniformes. Assim, podem existir uma ou mais micro-regiões nas quais a barreira de potencial tem um perfil mais favorável para injeção de cargas do que em outras regiões da interface (Fig. 3.5). Além disso, o próprio cristal nunca é

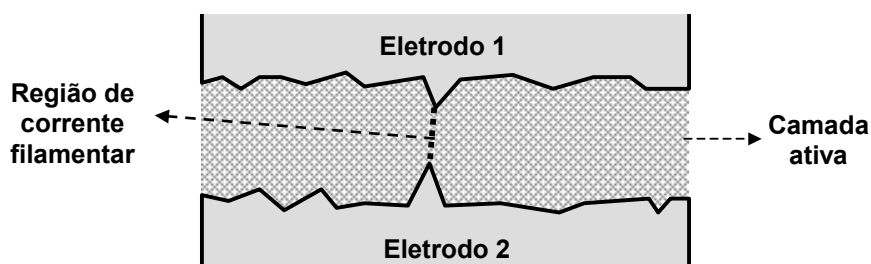


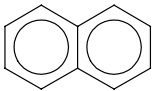
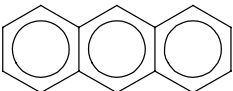
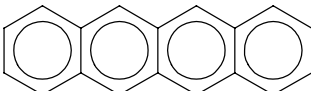
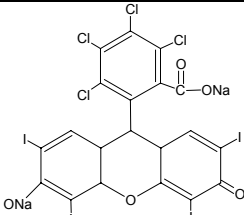
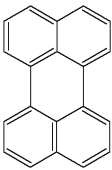
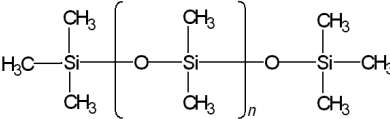
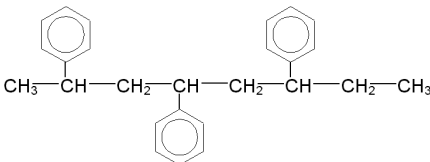
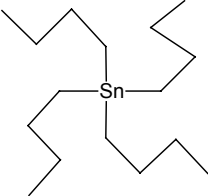
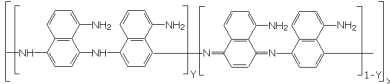
Figura 3.5. Corrente filamentar formada em uma região mais favorável à injeção de cargas. A corrente local é mais intensa, podendo alcançar a condição de injeção dupla de portadores antes das outras regiões.

microscopicamente homogêneo e uniforme. Devido a todas estas inevitáveis imperfeições, a corrente que passa através de um cristal é filamentar, pelo menos do ponto de vista microscópico. Uma característica importante que geralmente identifica a ocorrência deste processo em dispositivos é a independência (ou fraca dependência) da corrente com a área do eletrodo.

Por exemplo, Elsharkawi *et al.*^[12] observaram o efeito de chaveamento reversível e metaestável em dispositivos feitos com antraceno (ver Tabela. 3.1). O dispositivo era formado por um filme de antraceno (600 nm) entre eletrodos de Ag (ou Ag e Al). As tensões V_{crit} e V_{est} observadas são de aproximadamente 60 V e 6 V, respectivamente. O nível de corrente nos dispositivos no estado ligado mostra-se cinco ordens de grandeza maior que no estado desligado (razão $Lig/Des = 10^5$). O chaveamento metaestável surge em algumas amostras após um ou vários ciclos de operação. Observou-se, porém, que o efeito de chaveamento só ocorre com filmes de espessuras menores que 5 μm . Os autores propuseram que, para campos suficientemente intensos, ocorre injeção dupla de portadores. Sob tais condições as armadilhas de cargas são preenchidas (maior mobilidade dos portadores) e a condução torna-se filamentar^[6]. Estes processos associados ao aquecimento no filamento por efeito Joule provocam um aumento rápido na corrente, chaveando o dispositivo para o estado ligado. Especularam que, devido ao alto campo aliado a impurezas, defeitos e a alta temperatura no filamento, empilhamentos de espécies que formam complexos de transferência de carga poderiam ser formados através da amostra. Uma vez formados, estes empilhamentos podem permanecer mesmo sem a presença do campo aplicado, produzindo o efeito de memória. A aplicação de um pulso de corrente pode então

destruir o empilhamento e os complexos, fazendo a amostra transitar para o estado desligado. O efeito de chaveamento em dispositivos com antraceno (e naftaleno, ver Tabela 3.1) também foi verificado por Simon *et al.*^[13]. Porém, os autores interpretaram o chaveamento em termos de quebra de rigidez dielétrica do material.

Tabela 3.1. Algumas moléculas que apresentam chaveamento em dispositivos feitos com camada ativa única e mono-constituída.

 <p>Naftaleno^[13]</p>	 <p>Antraceno^[12]</p>	 <p>Tetraceno^[8,14]</p>
 <p>Rose Bengal^[30]</p>	 <p>Perileno^[14]</p>	 <p>Polidimetilsiloxano^[15]</p>
 <p>Poliestireno^[9]</p>	 <p>Tetrabutilestanho^[16]</p>	 <p>Poli(1,5-diaminonaftaleno)^[17]</p>

Fenômeno de chaveamento tipicamente metaestável também tem sido verificado em dispositivos feitos com certos compostos que formam complexos de transferência de carga^[18,19,20,21,22,23,24,25]. Um exemplo importante é a molécula de alta eletro-afinidade 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ). TCNQ é um ativo aceitador de elétrons que pode formar complexos com vários agentes doadores:

Cu^[18,19,21,24], Ag^[19], cianurato de melanina (MC)^[20] e bis[2-buten-2,3-ditiolato(2-)-s,s']-níquel (BBDN)^[20]. Uma configuração muito estudada é o complexo Cu:TCNQ, em dispositivos Cu/Cu:TCNQ/Al^[18,19,21]. Neste caso propõem-se^[19] basicamente que, quando a tensão ultrapassa V_{crit} , ocorre uma separação (neutra) dos átomos de Cu (ou Ag) da molécula de TCNQ. A sobreposição dos orbitais dos átomos metálicos livres cria um estado de alta condutividade no material, caracterizando o estado ligado. Em uma comparação com sistemas semelhantes, Liu *et al.*^[21] observaram que existe uma correlação crescente entre campo elétrico crítico e potencial redutor da molécula aceitadora.

Ouyang *et al.*^[25] descreve o chaveamento de dispositivos feitos com um material composto por nano partículas de Au, encapsuladas com 1-dodecanotiol, e 8-hidroxiquinolina (8HQ) em uma matriz de poliestireno. Os dispositivos, formados por um filme de 50 nm de espessura entre dois contatos de Al, apresentam efeito de chaveamento metaestável com $Lig/Des = 10^5$. O chaveamento ocorre independentemente da escolha da polaridade da tensão aplicada (bipolaridade). O estado desligado é recobrado aplicando-se uma tensão de polaridade contrária à inicial. O dispositivo chaveia a uma tensão $V_{crit} = 2,8$ V e retorna ao estado desligado com uma tensão (oposta) de $V_{est} = -1,8$ V. Estimou-se que o tempo de transição entre os estados de condução, tempo de chaveamento t_c , é menor que 25 ns. O mecanismo proposto para a mudança de estado condutor envolve transferência de carga induzida pelo campo entre a molécula de 8HQ e as partículas encapsuladas de Au. Quando o campo elétrico atinge um certo valor, um elétron no nível HOMO da molécula 8HQ pode ganhar energia suficiente para

tunelar através do encapsulamento para a partícula de Au. Conseqüentemente o nível HOMO da molécula de 8HQ torna-se parcialmente preenchido levando a molécula ao estado condutor. O transporte de cargas através do filme polimérico pode se dar então por tunelamento entre as moléculas de 8HQ. Como consequência da transferência de carga o material torna-se polarizado. Com a aplicação de um campo contrário os elétrons aprisionados nas nanopartículas de Au podem tunelar de volta para a molécula de 8HQ. Com o preenchimento do nível HOMO, a molécula de 8HQ torna-se isolante, recobrando o estado desligado.

Ma *et al.*^[26] desenvolveram um dispositivo chaveador metaestável que tem despertado interesse pela sua boa retenção do estado ligado. O meio ativo do dispositivo é composto de uma camada intermediária de 20 nm de alumínio formada entre duas camadas de 50 nm de AIDCN (2-amino-4,5-imidazol dicarbonitrila). Utilizando eletrodos de alumínio, a estrutura Al/AIDCN/Al/AIDCN/Al pode ser montada sobre um substrato de vidro ou plástico flexível^[27]. A tensão V_{crit} deste dispositivo é de aproximadamente 3 V e a razão Lig/Des alcançada é de 10^4 (ver Fig. 3.4b). O tempo de chaveamento foi estimado em $t_c < 10$ ns. O dispositivo retorna ao estado desligado aplicando-se um pulso de tensão de polaridade reversa (-3 V). O estado ligado pode permanecer memorizado por até três meses sem aplicação de campo externo. Os autores sugerem que, a formação de cargas aprisionadas na camada intermediária de metal e um processo dinâmico de dopagem do material orgânico, podem ser os processos responsáveis pelo comportamento biestável e o efeito de memória.

Uma aplicação inédita foi obtida conjugando-se um OLED a um dispositivo chaveador. Neste dispositivo empregou-se o chaveador feito com AIDCN para formar a estrutura ITO/PEDOT/MEH-PPV/Ca/Al/AIDNC/Al/AIDNC/Al^[27]. MEH-PPV, o material emissor, é a abreviação para poli(2-metoxi-5-(2'-etil-exiloxi)-1,4-fenileno vinileno). PEDOT (polietilenodioxítiofeno:poliestireno ácido sulfônico) é o material usado para melhorar a injeção de buracos (portadores positivos). Na operação pela polarização direta do OLED, o anodo é o contato de ITO e o catodo é o contato superior de Al. O dispositivo apresenta duas intensidades luminosas de operação, que podem ser selecionadas de acordo com o estado de condução do chaveador. Operando-se o dispositivo com uma tensão menor que V_{crit} ocorre uma fraca emissão de luz, devido à baixa corrente limitada pelo chaveador no seu estado desligado. Aplicando-se um pulso de tensão maior que V_{crit} , o chaveador transita para o seu estado ligado. A luminosidade torna-se então mais intensa devido ao aumento na corrente. Aplicando-se um pulso de tensão oposta (polarização reversa) o chaveador retorna ao seu estado desligado. Com a redução da corrente o dispositivo também retorna ao estado de baixa luminosidade.

Bozano *et al.*^[28] demonstraram um dispositivo chaveador utilizando a mesma estratégia adotada nos dispositivos feitos com AIDNC. Neste caso o AIDNC foi substituído por Alq₃ formando a estrutura Al/Alq₃/Al/Alq₃/Al. Posteriormente, verificou-se que a camada de alumínio entre as camadas de AIDCN não é contínua, mas forma um precipitado de partículas metálicas em meio orgânico^[29]. Esta é uma característica importante também observada nos dispositivos feitos com Alq₃. Constatou-se que a presença da camada granular é

decisiva no aparecimento do efeito de chaveamento. A morfologia granular também pode ser obtida com a deposição de outros metais (Cr, Cu, Mg e Ag), com espessuras geralmente menores que 10 nm. O mecanismo proposto para explicar o estado de maior resistência é baseado no modelo adotado para diodos MIM (metal-isolante-metal) feitos com Au e SiO. Neste processo a camada metálica granular forma uma região de armadilhas de cargas profundas que pode aprisionar metaestavelmente as cargas. Forma-se então uma região de carga espacial cujo campo se opõe ao campo aplicado, reduzindo a corrente (estado desligado). Este processo é generalizado para os chaveadores de camada ativa tipo orgânico/metal/orgânico.

Outro material que têm despertado interesse no seu uso em dispositivos chaveadores é a molécula Rosa de Bengala (4,5,6,7-tetracloro-2',4',5',7'-tetraiodofluoresceína)^[30,31] (ver Tabela 3.1). Rosa de Bengala (RB) é uma molécula rica em grupos aceitadores de elétrons, não contendo grupos doadores. No estado neutro, a distribuição da densidade eletrônica no anel benzênico é reduzida pelos grupos aceitadores, perturbando a conjugação da molécula. Com a perturbação da conjugação, a probabilidade de tunelamento quântico entre as moléculas diminui. O material comporta-se então como um isolante. O mecanismo proposto para explicar a mudança de estado condutor é baseado no processo de eletro-redução/oxidação da molécula. Durante o transporte dos elétrons, as moléculas de RB são eletro-reduzidas para o seu estado aniônico (carga negativa). O processo de eletro-redução restaura a conjugação, levando a molécula ao estado condutor. No estado reduzido, o nível energético LUMO da molécula diminui (redução da lacuna de energia, *gap*), favorecendo a injeção de

elétrons através da barreira na interface entre o material e o contato injetor de elétrons. Devido a estes processos o dispositivo atinge um estado de alta condutividade ($Lig/Des = 10^5$). Para que o dispositivo retorne ao estado desligado é necessária a aplicação de uma tensão de polaridade reversa. Quando a tensão reversa atinge um determinado valor, a molécula é oxidada com a retirada dos elétrons excedentes, o estado neutro isolante é então restaurado.

Até um certo limite de espessura, o fenômeno de chaveamento nos dispositivos feitos com RB depende da polaridade da tensão aplicada. Atribui-se esta dependência ao perfil das barreiras de potencial nas interfaces entre a camada ativa e os eletrodos^[31]. Dependendo dos materiais usados nos contatos a transposição dos elétrons pela barreira é favorecida em uma determinada polaridade^[30,31]. Porém, em dispositivos com camada ativa ultra-fina (duas a seis camadas moleculares de RB), o chaveamento torna-se independente da polaridade aplicada. Nesta condição a injeção de elétrons pela barreira ocorre via tunelamento^[31]. Devido à pequena espessura, a injeção por tunelamento é independente da polaridade do campo aplicado. Uma vez que o elétron tenha sido injetado para dentro da camada ativa, o processo de eletro-redução e abaixamento das barreiras ocorre como descrito anteriormente. Neste caso, porém, é necessário que se mantenha o campo elétrico para que o estado reduzido do material seja preservado. Isto se deve a proximidade dos eletrodos com as moléculas. Quando a corrente elétrica diminui até um certo limite os elétrons excedentes nas moléculas são transferidos para os eletrodos. Com a perda dos elétrons capturados as moléculas de RB retornam ao seu estado neutro isolante^[31].

Bandhopadhyay *et al.*^[32] descreveram uma estratégia para dimensionar moléculas com determinados grupos funcionais que melhoram a performance de dispositivos chaveadores orgânicos. Para que um dispositivo chaveador possa ser usado efetivamente em operações binárias de alta frequência é necessária uma razão *Lig/Des* alta (> 100). Analisando uma série de dispositivos feitos com diversos tipos de moléculas, os autores verificaram uma correlação entre certos grupos funcionais e o aumento da razão *Lig/Des*. O estudo é baseado no mecanismo de mudança de condutividade proposto para os dispositivos feitos com moléculas de RB^[30]. Como descrito anteriormente, grupamentos aceitadores perturbam a conjugação da cadeia principal da molécula. A análise consiste na adição sistemática de grupos aceitadores (nitro, cloro, ciano) nas moléculas. Para que não houvesse interferência neste efeito, evitou-se a presença de grupos doadores. Além de RB, outros quatro tipos de moléculas foram comparados. Duas delas diferiam da cadeia principal da RB apenas pelo número de grupos aceitadores presentes. Observou-se que o nível de corrente dos dispositivos, no estado desligado, decresce conforme se aumenta o número de grupos aceitadores nas moléculas da camada ativa. Portanto, o número de grupos aceitadores presentes na molécula pode servir como parâmetro de controle para dimensionar a razão *Lig/Des*.

Materiais poliméricos apresentam algumas vantagens em relação aos materiais moleculares de baixa massa molecular na construção de dispositivos. Polímeros tendem a apresentar propriedades mecânicas melhores, permitindo, por exemplo, fazer filmes flexíveis. Uma técnica simples para a formação de filmes orgânicos é a de deposição por rotação (*spin-coating*). Nesta técnica, materiais

orgânicos com massa molecular alta normalmente permitem produzir filmes com baixa rugosidade. A uniformidade da superfície dos filmes é um parâmetro importante para a performance e reprodutibilidade das características elétricas dos dispositivos.

A primeira observação de efeito de chaveamento em dispositivos feitos com material polimérico foi descrita por Carchano *et al.*^[9]. Os dispositivos eram formados por um filme de poliestireno (ver tabela 3.1) entre dois contatos de Au. O chaveamento é do tipo metaestável, um pulso de corrente retorna o dispositivo para o estado desligado. A razão encontrada entre as correntes de estado ligado e desligado foi em torno de $Lig/Des = 10^5$. Pontos circulares formados na superfície do eletrodo superior, observados após os chaveamentos, sugeriram um processo de condução por filamento. Posteriormente verificou-se que o estado de baixa resistividade nestes dispositivos se deve a formação de filamentos condutores constituídos por átomos de carbono^[33,34]. Esta formação é devida ao aquecimento e a conseqüente de-hidrogenação do polímero. O estado de alta resistividade é recobrado com a destruição do filamento através da aplicação do pulso de corrente.

Atualmente as pesquisas são mais direcionadas ao efeito de chaveamento metaestável. Porém, alguns dispositivos orgânicos podem apresentar predominantemente efeito de chaveamento reversível. Ma *et al.*^[35] reportaram o efeito de chaveamento reversível em dispositivos feitos com poli[(metil metacrilato)-co-(9-antracenilmetil metacrilato)], MDCPAC. Este polímero conjuga as excelentes propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, como o poli(metacrilato), com as propriedades eletrônicas do antraceno. Considerando as

funções trabalho dos metais utilizados como eletrodos (Au e Al) e os níveis de energia para o antraceno, o transporte de cargas esperado é majoritariamente de buracos. De acordo com os autores, a espécie antracenil no MDCPAC poderia estar atuando como centro de armadilha de carga. Porém, a mudança abrupta acima de V_{crit} sugere que o efeito não é somente devido ao preenchimento das armadilhas. Preenchimento de armadilhas em polímeros conjugados é caracterizado por um forte, porém contínuo aumento na corrente do dispositivo. Os autores especularam que os altos níveis de densidade de carga atingidos após o preenchimento das armadilhas podem induzir uma transição na conformação molecular das espécies antracenil. Associada à transição, uma mudança nos níveis de energia pode melhorar a recombinação de cargas, analogamente ao que acontece quando cargas aprisionadas são neutralizadas em vidros calcogênicos. O estado ligado permanece enquanto a densidade de carga alta estiver presente na camada de MDCPAC, o que acontece enquanto a tensão estiver acima da tensão de estabilização.

Um dispositivo híbrido inorgânico/orgânico foi demonstrado por Möller *et al.*^[36]. A estrutura ativa do dispositivo consiste em uma camada de PEDOT formada sobre um diodo de silício. O estado desligado é alcançado através da aplicação de uma corrente elétrica suficientemente alta para degradar o polímero tornando-o isolante. A leitura do estado é feita aplicando-se correntes menores. Neste dispositivo, o filme fino de polímero atua como um fusível. Portanto, a informação pode ser gravada apenas uma vez caracterizando uma memória somente de leitura (tipo ROM: *read only memory*).

Do ponto de vista tecnológico os dispositivos formados por mais de uma camada ativa e/ou constituída por mais de um material podem apresentar limitações na escala de integração. Na Tabela 3.1 mostram-se as estruturas químicas de diversos materiais (alguns já citados), que apresentaram efeito de chaveamento em dispositivos de monocamada ativa e, portanto, são bons candidatos para integração em escala molecular.

Pode-se ainda citar, como exemplos de materiais chaveadores, dispositivos feitos com: polimetilmetacrilato^[37]; polibutil-metacrilato^[37]; compósitos de matriz polimérica com carbono^[38] ou metal^[39]; dispositivos feitos com nanotubos de carbono^[40,41]; poli(1-aminoantraceno), PAA^[44]; copolímero em bloco de poli(uretano-uréia) contendo naftaleno, NPU^[42] e poli(5-amino-1-naftol), PAN, puro^[43,44] ou formando blenda com PMMA (polimetilmetacrilato)^[44].

3.4 Dispositivos Chaveadores Feitos com Poli(5-amino-1-naftol).

Compostos aromáticos (anilina, fenol e seus derivados), contendo $-NH_2$ ou $-OH$, despertam grande interesse por apresentarem boa estabilidade em oxigênio e umidade^[45]. O polímero poli(5-amino-1-naftol) (PAN), cuja estrutura é mostrada na Fig. 3.6^[46], pertence a esta classe de materiais. O fenômeno de chaveamento reversível em dispositivos feitos com filmes de PAN foi reportado primeiramente por Arias *et al.*^[43]. Os dispositivos foram montados seguindo as estruturas tipo “sanduíche” TO/PAN/Ag e Ag/PAN/Ag, onde TO é a abreviação para óxido de estanho condutor^[47]. O chaveamento apresentado é bipolar, ou seja, independe da polaridade da tensão aplicada aos contatos (Fig. 3.7).

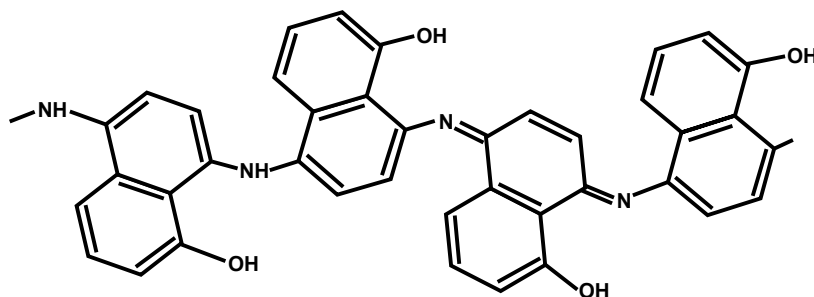


Figura 3.6. Fórmula estrutural do mero do poli(5-amino-1-naftol)^[46].

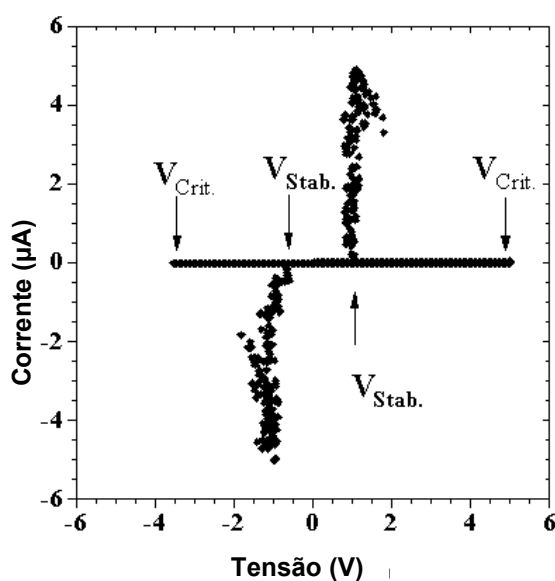


Figura 3.7. Dependência $I(V)$ de um dispositivo TO/PAN/Ag obtido por Arias *et al.*^[43], V_{crit} é o valor da tensão na qual a amostra diminui abruptamente sua resistência elétrica. O ponto V_{est} é o valor em que a amostra retorna ao estado de resistência elétrica alta.

Nos próximos parágrafos, até o fim desta seção, serão resumidos os principais resultados obtidos com dispositivos feitos com PAN que foram apresentados em dissertação de mestrado^[44].

A reprodutibilidade do chaveamento em dispositivos com PAN depende da combinação dos materiais usados como eletrodos. Verificou-se que pelo menos

um dos contatos deve ser formado por Ag. A estrutura que apresenta melhor reprodutibilidade e estabilidade no fenômeno é a do tipo *contato-1/PAN/Ag*, onde *contato-1* pode ser TO, ITO (óxido de índio-estanho) ou um metal (Al, Ag, Au, Ni ou Cr). Na Fig. 3.4a mostra-se o comportamento $I(V)$ de um dispositivo Au/PAN/Ag.

Os filmes de PAN podem ser formados pela deposição da solução do polímero em dimetilformamida (DMF). O processo de deposição pode ser feito de duas maneiras: por deposição simples (*casting*) ou por rotação (*spin-coating*). Na deposição simples espalha-se a solução sobre o substrato secando-a com jatos de ar ou N_2 . No processo de rotação a solução é espalhada sobre o substrato que é, em seguida, posto a girar até que a solução seque. Os dois processos produzem filmes morfologicamente diferentes. Filmes produzidos pela deposição simples apresentam uma uniformidade muito pobre e rachaduras. Filmes feitos por rotação apresentam boa uniformidade, porém as espessuras destes filmes limitam-se em até 150 nm, tipicamente.

Um problema freqüentemente observado com os dispositivos de PAN é o curto-circuito. Entende-se por curto-circuito a condição na qual o dispositivo apresenta um comportamento elétrico ôhmico, com uma resistência associada muito baixa. Atribuiu-se este problema às características morfológicas dos filmes. Rachaduras presentes nos filmes podem fazer com que o metal depositado sobre o filme polimérico alcance o contato inferior fazendo com que a corrente passe diretamente entre os eletrodos. O metal depositado também pode difundir e atravessar uma região muito fina do filme formando uma ponte entre os eletrodos.

Devido à grande frequência com que os curtos-circuitos aparecem nos dispositivos com PAN, algumas alternativas foram testadas. Filmes feitos com blendas de PAN com PMMA demonstraram uma redução na frequência de curtos-circuitos. A formação de rachaduras não foi observada. Os filmes, porém, apresentaram uma morfologia muito irregular devido à ocorrência de segregação de fase. Além disso, verificou-se um indesejável aumento na resistência elétrica do dispositivo no estado ligado.

Uma outra estratégia testada consistiu em construir os dispositivos em uma estrutura diferente do tipo “sanduíche”. Nesta nova geometria, referida como co-planar, contatos de prata são depositados sobre o substrato e interrompidos no meio por um risco transversal. Os riscos são feitos usando uma agulha e as interrupções dos contatos eram verificadas com um multímetro. A solução é depositada sobre o risco e seca com jatos de ar ou N_2 . As condições em que os riscos são feitos não são controláveis, podendo produzir riscos de dezenas de micrometros de largura. Dispositivos feitos com esta geometria não apresentam curto-circuito.

Dispositivos feitos com contatos co-planares de Au não apresentam o efeito de chaveamento. Nesta configuração observa-se uma dependência crescente e contínua da corrente com a tensão aplicada no dispositivo. Porém, com a deposição de uma fina camada de Ag sobre o filme de PAN, os dispositivos passam a apresentar o efeito de chaveamento. Este resultado sugere que a presença de prata no dispositivo é determinante para o aparecimento do efeito.

A aplicação mais importante do efeito de chaveamento em dispositivos com PAN é a memória eletrônica. Pode-se atribuir o nível lógico **0** ao estado desligado

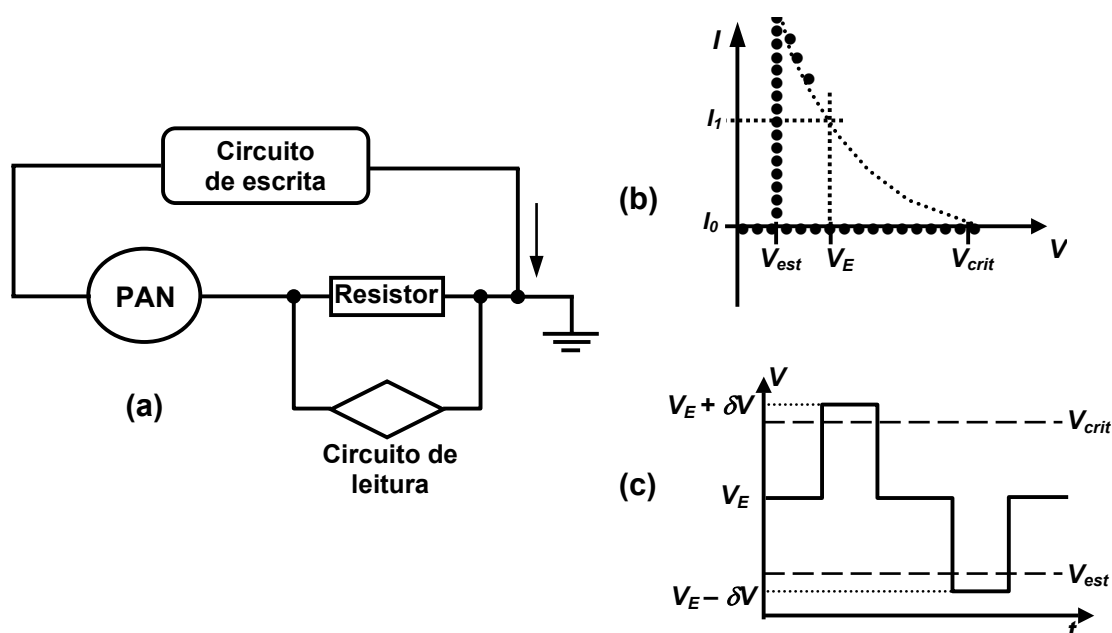


Figura 3.8. (a) Circuito sugerido para a montagem de uma memória eletrônica com o uso de um dispositivo feito com PAN. (b) Esboço de um gráfico que relaciona a corrente I com a tensão sobre o dispositivo. V_E é uma tensão de espera tal que $V_{est} < V_E < V_{crit}$. (c) Os três valores da tensão (V) do pulso que o sistema de escrita aplica ao circuito, sendo que $V_E - \delta V$ leva o sistema ao estado lógico 0 ($I = I_0 \sim 0$ A) e $V_E + \delta V$ leva o sistema ao estado lógico 1 ($I_1 > I_0$).

do dispositivo e, ao estado ligado, o nível lógico **1**. Na Fig. 3.8a mostra-se um circuito que pode ser usado para controlar uma célula de memória. O sistema de escrita aplica uma tensão (V_A) ao circuito de acordo com o estado lógico que se queira armazenar. Na Fig. 3.8b, mostra-se um esboço do gráfico que relaciona a corrente I com a tensão V na célula (dispositivo). No circuito, o estado lógico **0** corresponde a uma corrente I_0 muito baixa (≈ 0 A). Analogamente, o estado lógico **1** corresponde a uma corrente I_1 mais alta. O estado lógico do circuito pode ser lido através de um circuito que mede a queda de tensão (e consequentemente I)

sobre o resistor. No intervalo de tensões entre V_{est} e V_{crit} pode-se ter dois estados diferentes de corrente (I_0 e I_1). O sistema de escrita pode fornecer ao circuito uma tensão fixa de “espera”, de modo que a tensão na célula ($V = V_E$) permaneça no intervalo $V_{est} < V_E < V_{crit}$ (Fig. 3.8b). A tensão de espera é mantida enquanto não houver necessidade de mudar o estado do circuito. Pode-se comandar o sistema de escrita a promover um acréscimo δV na tensão aplicada V_A (Fig. 3.8c). O acréscimo seria tal que $V = V_E + \delta V > V_{crit}$. Assim, o dispositivo chavearia durante a aplicação dessa tensão, caracterizando o estado lógico **1**. Ao terminar a aplicação do acréscimo δV , a tensão V retornaria ao seu valor de espera V_E e o estado lógico **1** seria preservado. O sistema de escrita também poderia ser comandado a aplicar um decréscimo δV na tensão V_A . O decréscimo seria tal que $V = V_E - \delta V < V_{est}$. Desse modo, o dispositivo entraria em seu estado desligado, portanto levando o circuito ao estado lógico **0**. Ao terminar a aplicação do decréscimo δV , a tensão V retornaria ao seu valor de espera V_E e o estado lógico **0** seria preservado. Este circuito caracteriza uma memória do tipo volátil, pois se a fonte (sistema de escrita) for desligada enquanto o estado lógico **1** estiver armazenado, a célula retorna ao seu estado desligado **0**.

O presente trabalho de tese tem como objetivo prosseguir no desenvolvimento dos dispositivos de chaveamento feitos com PAN em geometria co-planar. Será demonstrado um processo controlado de formação de riscos através do uso de um nanoindentador. Um parâmetro importante para se projetar uma célula de memória é o tempo de chaveamento, isto é, o quão rápido um

dispositivo pode chavear entre os estados ligado e desligado. Serão também apresentados resultados que podem sugerir possibilidades sobre o mecanismo de chaveamento. Apesar de seu uso como memória eletrônica, demonstra-se uma nova aplicação na qual o dispositivo pode ser usado em um circuito gerador de pulsos.

3.5 Métodos Experimentais.

3.5.1 Preparo do Substrato e da Solução Polimérica.

Os substratos de vidro empregados na montagem dos dispositivos são lamínulas de microscópio de dimensões $18 \times 18 \text{ mm}^2$. As lamínulas recebem um tratamento químico de limpeza que se constitui em um banho em acetona por 15 minutos em uma cuba ultra-sônica. Em seguida, as lamínulas são enxaguadas com água purificada (sistema RiOs da Millipore) em abundância para a remoção de resíduos e, em seguida, secas com jato de N_2 . O PAN usado neste trabalho é fornecido sob a forma de um pó escuro, que pode ser dissolvido diretamente no solvente, dimetilformamida (DMF). Como padrão usou-se a concentração de 2 mg/mL. A solução é posta em uma placa agitadora até que não se observe mais resíduos precipitados na solução. Posteriormente a solução é filtrada de modo a eliminar impurezas ou parcelas não dissolvidas. Para isso usa-se um filtro de membrana fluoropore de $0.2 \mu\text{m}$ de poro, acoplado a uma seringa de vidro.

3.5.2 Contatos Metálicos.

Os dispositivos são constituídos por contatos co-planares de Ag formados sobre o substrato (Fig. 3.9). Para isto, utiliza-se uma evaporadora de metais para depositar sobre o substrato cinco contatos de prata. A forma e as dimensões de cada contato, mostradas na Fig. 3.9a, são obtidas através de uma máscara vazada. A espessura da prata depositada é de aproximadamente 30 nm, determinada através do perfilômetro Dektak3.

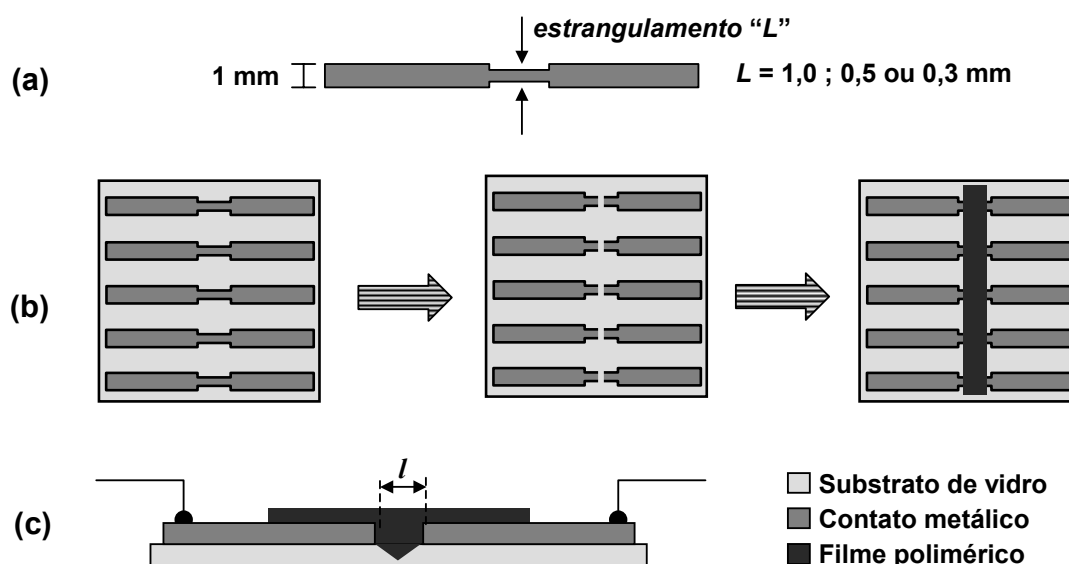


Figura 3.9. (a) Dimensões dos contatos metálicos (~ 18 mm de comprimento), visto de cima. (b) Substrato com cinco contatos depositados e a seqüência da confecção dos dispositivos (risco e deposição). Cada contato riscado formará um dispositivo independente. (c) Aspecto final de um dispositivo visto de frente, os fios metálicos colados nas extremidades livres são para fazer as conexões para as medidas elétricas.

Após a formação dos contatos, as amostras são levadas a um nanoindentador para a formação dos riscos que interromperão os contatos no

meio. O nanoindentador (XP MTS System) é equipado com um penetrador de diamante Berkovich. A ponta é uma pirâmide de base triangular (Fig.3.10a) sendo que o ângulo entre a face e a normal da ponta é de 65° . Assim o ângulo entre a face e a superfície da amostra é de aproximadamente 25° . O nanoindentador é programado para operar em modo de risco no sentido de proa da ponta (Fig. 3.10b). Como padrão, utilizou-se uma velocidade de deslocamento da ponta de $10 \mu\text{m/s}$. Os riscos são feitos perpendicularmente aos contatos na região central (estrangulamento). A largura do risco (l) é determinada pela carga (força) aplicada à ponta. Neste trabalho usou-se cargas com valores entre 5 mN e 220 mN. O equipamento determina também o perfil em regiões transversais a cada risco para análise morfológica posterior. Para certificar-se que o contato foi realmente dividido mede-se a resistência elétrica entre as duas partes através de um multímetro, obtendo uma medida de resistência infinita para uma separação total.

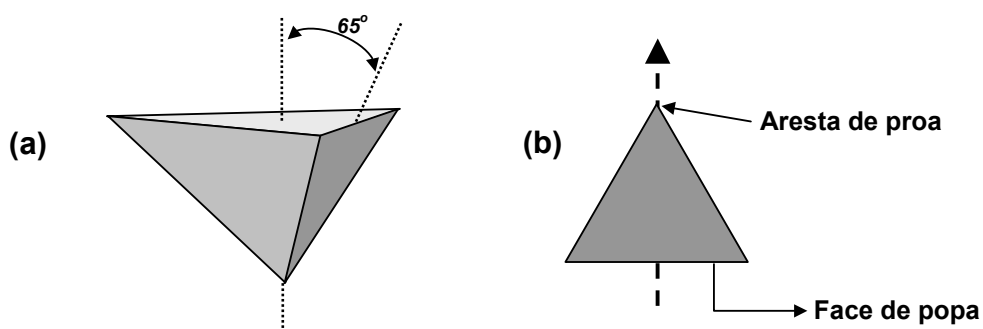


Figura 3.10. (a) Geometria da ponta piramidal Berkovich usada no nanoindentador para produzir os riscos nos contatos de Ag. (b) Ponta vista de cima indicando a direção e o sentido de avanço da ponta em relação a uma das arestas (chamada proa).

3.5.3 Finalização dos Dispositivos.

Após a formação dos contatos, deposita-se a solução polimérica por deposição simples sobre os riscos e seca-se com jatos de ar ou N_2 . As duas partes separadas de um contato riscado formam uma amostra distinta. As conexões com os equipamentos de medidas elétricas são feitas através de conectores tipo garras-jacaré ou através de fios metálicos colados em cada extremidade livre dos contatos (Fig. 3.9c) com cola condutora (Leit-C, Neubauer Chemikalien).

3.5.4 Caracterização Elétrica.

Dois métodos de medida elétrica são realizados para determinar o comportamento dos dispositivos. O primeiro é a determinação da característica $I(V)$ do dispositivo. O equipamento e o método usado são os mesmos descritos anteriormente na seção 2.5.3. Neste caso, porém, a rampa de tensão aplicada será de $0\text{ V} \rightarrow +V_{Max} \rightarrow 0\text{ V}$. As medidas são realizadas em ar nas condições ambientais do laboratório ou sob atmosfera controlada. O segundo método consiste na determinação do tempo de resposta do dispositivo através da aplicação de um pulso de tensão de curta duração. Na Fig. 3.11 mostra-se o esquema elétrico usado nesta medição. O gerador de pulsos é um Hewlett Packard 8112A de frequência máxima de 50 MHz. O osciloscópio é um Tektronix TDS320 de 100 MHz. O resistor de leitura em série é de $1\text{ M}\Omega$. Neste sistema o gerador de pulsos aplica ao circuito formado pela amostra e o resistor um pulso retangular de 9 V de amplitude e 100 ms de largura. Durante a aplicação do pulso

o osciloscópio registra simultaneamente o sinal de saída do gerador e o sinal da queda de tensão sobre o resistor. Assim pode-se comparar os dois sinais em um gráfico tensão *versus* tempo, $V(t)$.

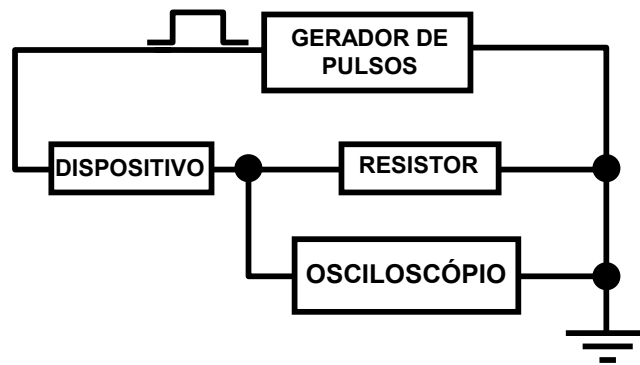


Figura 3.11. Esquema elétrico usado para análise do tempo de resposta de um dispositivo de chaveamento.

O esquema elétrico da Fig. 3.12 mostra como um dispositivo chaveador de PAN pode ser usado em um circuito elétrico oscilante. O oscilador consiste simplesmente em um circuito RC , com um chaveador conectado em paralelo ao capacitor. Em série a este circuito é conectado um resistor de leitura R_L de $1\text{ M}\Omega$. Uma fonte de tensão constante alimenta o circuito e um multímetro mede a queda de tensão sobre R_L . A fonte e o multímetro são os mesmos equipamentos utilizados na determinação de $I(V)$, exceto que a fonte é programada para aplicar uma tensão constante (V_{ApI}). No instante em que a fonte é acionada, o capacitor se encontra descarregado, portanto a tensão sobre o dispositivo é $V_D = 0\text{ V}$. Conforme o capacitor acumula carga, a tensão sobre o dispositivo aumenta. Quando $V_C = V_{crit}$ o dispositivo transita para o seu estado ligado. Neste momento o capacitor é descarregado através da baixa resistência no dispositivo. A tensão

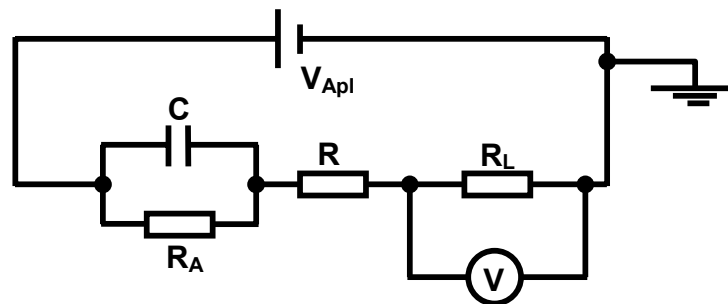


Figura 3.12. Circuito elétrico oscilante: V_{Apl} é uma fonte de tensão constante; R_A representa o dispositivo de PAN; V é um multímetro; R , R_L (resistor de leitura) e C determinam a constante de tempo no processo de carga.

sobre o capacitor decresce continuamente até que $V_C = V_{est}$. O dispositivo retorna então ao seu estado desligado permitindo que o capacitor carregue novamente. Assim, o ciclo de carga e descarga do capacitor prossegue indefinidamente levando o circuito a uma condição de oscilação elétrica.

3.6 Resultados e Discussão.

3.6.1 Morfologia dos Contatos Metálicos.

Defeitos na uniformidade das bordas dos riscos afetam o perfil do campo elétrico aplicado no material ativo do dispositivo. É necessário que os riscos sejam produzidos com espaçamento constante para que o campo aplicado seja uniforme. A Fig. 3.13 mostra uma micrografia eletrônica de varredura de dois contatos de Ag riscados. A largura dos contatos é de 1 mm porém as imagens mostram apenas um segmento ($\sim 135 \mu\text{m}$) dos riscos. A espessura em ambos os

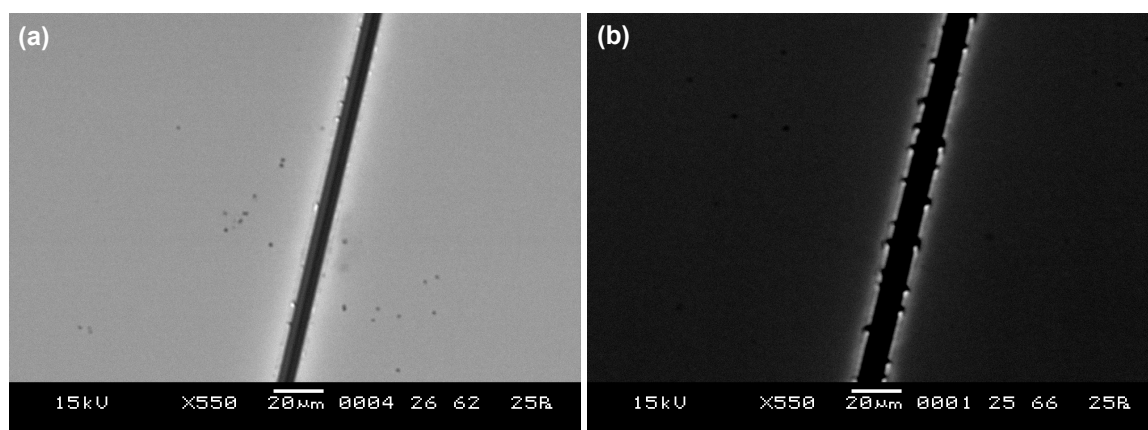


Figura 3.13. Micrografia eletrônica de varredura de duas amostras de contatos de Ag sobre vidro. A espessura de ambos os contatos é de 67 nm. As cargas aplicadas foram: (a) 80 mN e (b) 160 mN.

casos é de 67 nm. As cargas aplicadas foram de 80 mN, para a amostra da Fig. 3.13a, e 160 mN, para amostra da Fig. 3.13b. Observa-se na amostra da Fig. 3.13a um risco homogêneo de bordas bem definidas e sem acúmulo aparente de resíduos. Na amostra da Fig. 3.13b, produzido com carga maior, o risco se apresenta homogêneo, porém observam-se falhas nas bordas aparentemente devidas ao material arrancado.

Para determinar as melhores condições de formação de riscos foram comparadas várias amostras onde se variaram as espessuras dos filmes de Ag e as cargas aplicadas. Nas micrografias ópticas de transmissão, na Fig. 3.14, mostram-se duas amostras de contatos de Ag sobre vidro. A carga aplicada foi de 20 mN em ambos os casos. Na amostra da direita (Fig. 3.14b) a espessura do filme de Ag é de 80 nm enquanto que na esquerda (Fig. 3.14a) é de 20 nm. Observações semelhantes em outras amostras mostraram que os riscos de melhor morfologia foram os produzidos em contatos com espessuras de filme de

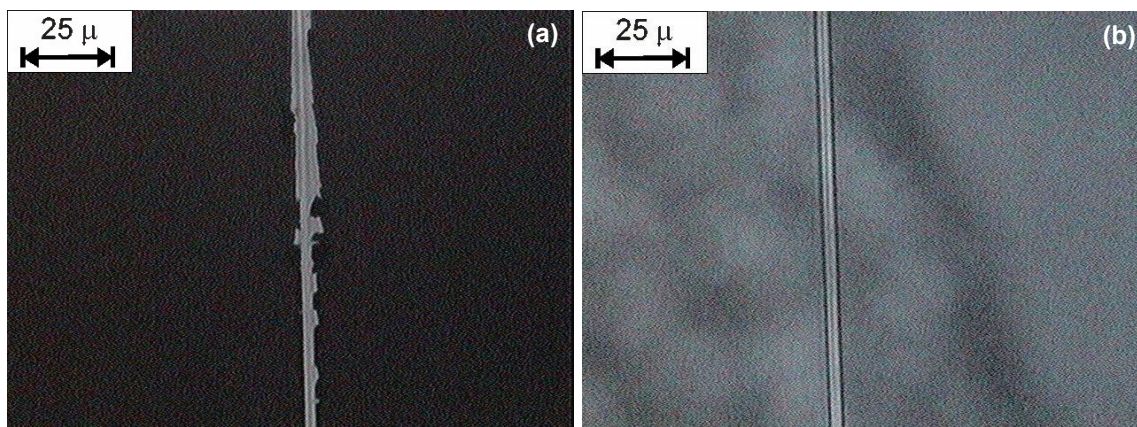


Figura 3.14. Micrografia óptica de transmissão de duas amostras de contatos de Ag sobre vidro. A carga aplicada em ambos os contatos é de 20 mN. As espessuras são: (a) 80 nm e (b) 20 nm.

Ag entre 20 nm e 30 nm. Nesta faixa de valores a ocorrência de defeitos é raramente observada. Assim, as evaporações de Ag foram padronizadas para produzir filmes somente nesta faixa de espessura.

Conforme a ponta do nanoindentador avança durante o processo de formação do risco, o filme de Ag é deformado pela tensão de cisalhamento aplicada pela aresta de proa da ponta. Porém, esta tensão pode não ser suficientemente intensa para cortar o filme. Neste caso a superfície metálica à frente do penetrador é deformada gerando um acúmulo de material. As regiões metálicas são sujeitas a tensões triaxiais e segmentos de filmes de Ag são arrancados do substrato (Fig. 3.15a). Este processo é favorecido pela baixa adesão que o filme de Ag apresenta sobre a superfície do vidro. Contudo, mantendo a espessura da Ag entre 30 nm e 20 nm estes tipos de defeito são raramente observados, conforme mostra a Fig. 3.14b. Ao diminuir a espessura do filme de Ag a distribuição de tensão favorece uma deformação uniforme do filme

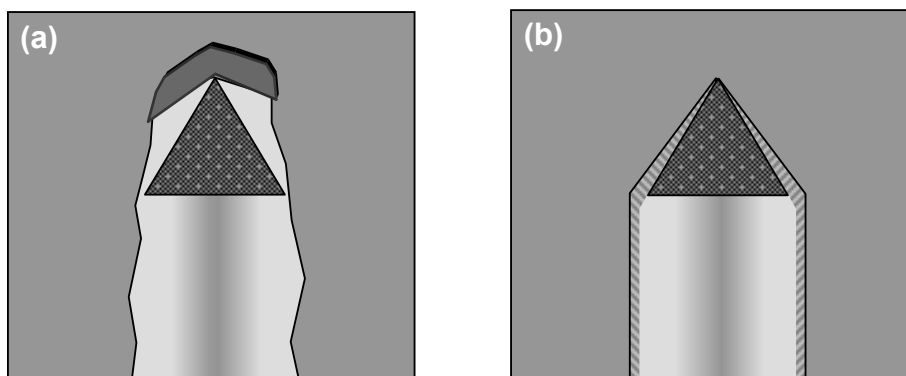


Figura 3.15. (a) Acúmulo de Ag gerado à frente da ponta durante o processo de formação do risco. (b) Risco sem defeitos gerado pela deformação uniforme produzida pela tensão de cisalhamento em filmes mais finos.

sem ocorrer delaminação. O risco produzido nesta condição apresenta uma regularidade das bordas significativamente melhor (Fig. 3.15b).

Os resultados descritos doravante são para contatos de Ag formados seguindo este padrão. Após a formação de um risco, o perfil transversal era levantado. O perfil é um gráfico no qual se registra o deslocamento vertical da ponta (que apenas toca a superfície) pelo deslocamento horizontal. A carga aplicada para o levantamento do perfil foi de 20 μN . No gráfico menor (inserção) da Fig. 3.16 apresenta-se o perfil de um risco produzido por uma carga de 5 mN. O gráfico maior mostra uma região ampliada mais próxima do risco. Para determinar a largura (l) do risco, adotou-se um sistema de linhas de referência (ver Fig. 3.16). A linha pontilhada *a* toma como referência a superfície das regiões próximas à borda do risco. As linhas *b* e *c* extrapolam o perfil linear da calha produzida pela ponta do nanoindentador. O trecho delimitado pelas intersecções entre a linha *a* e as linhas *b* e *c* são tomadas como sendo a medida da largura do

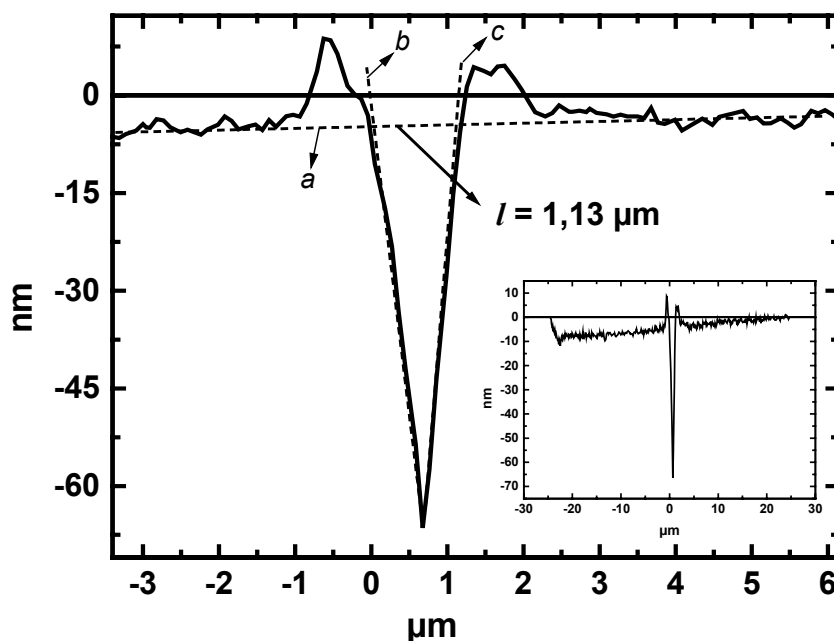


Figura 3.16. No gráfico menor interno mostra-se o perfil de um risco produzido por uma carga de 5 mN. O gráfico maior mostra a região do risco ampliada. As linhas tracejadas *a*, *b* e *c* formam um sistema de referência para a determinação da largura (*l*) do risco.

risco no contato de Ag. Este critério foi adotado para riscos feitos com cargas de até 40 mN. Porém, para cargas maiores, o critério gera erros conforme pode ser visto na Fig. 3.17 para o caso de 120 mN. Nestes casos toma-se como medida de largura os pontos onde o perfil cruza com a linha zero do gráfico.

Os gráficos das Fig. 3.16 e 3.17 mostram que o perfil em forma de “V” do canal aberto no substrato coincide com a geometria triangular da ponta. Observa-se também que a superfície periférica à borda do risco sofre um levantamento devido ao processo de *pile up* que ocorre na deformação de materiais dúcteis. Em um processo de formação de risco por desfragmentação, pedaços do substrato seriam arrancados durante o avanço da ponta. O canal formado apresentaria um

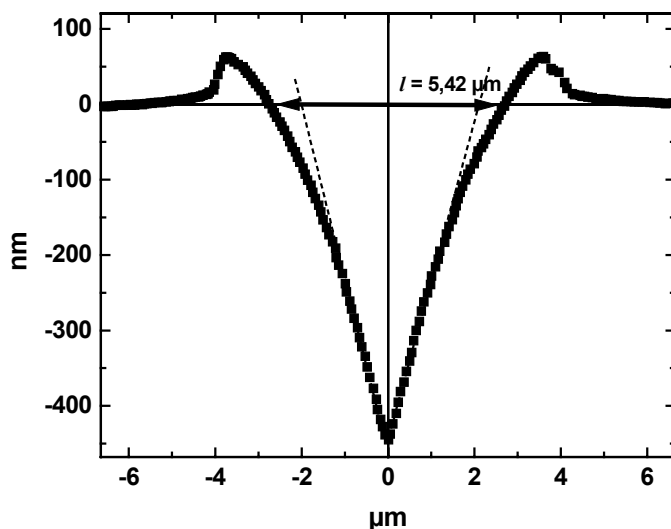


Figura 3.17. Perfil de um risco produzido por uma carga de 120 mN. As linhas tracejadas formam um sistema de referência como descrito anteriormente. A seta mostra a medida da largura do risco.

perfil irregular, de aspecto quebradiço, e seria gerada uma grande quantidade de resíduos sobre a superfície. Estas características, porém, não foram observadas. Portanto, as características morfológicas mostram que o risco no substrato é produzido por deformação plástica. A abertura do canal é devida à deformação plástica do vidro e do filme, que também são responsáveis pela geração do levantamento das bordas dos riscos.

Com base nos critérios de medidas adotados, várias larguras de riscos foram obtidas para diversos valores de cargas. O gráfico da Fig. 3.18 mostra a curva de calibração que relaciona a largura do risco em função da carga aplicada. A relação entre a força aplicada (P) e a penetração (h) de pontas piramidais em superfícies é aproximadamente quadrática ($P = kh^2$, onde k é uma constante). Como a espessura do filme é pequena, a largura do risco é essencialmente

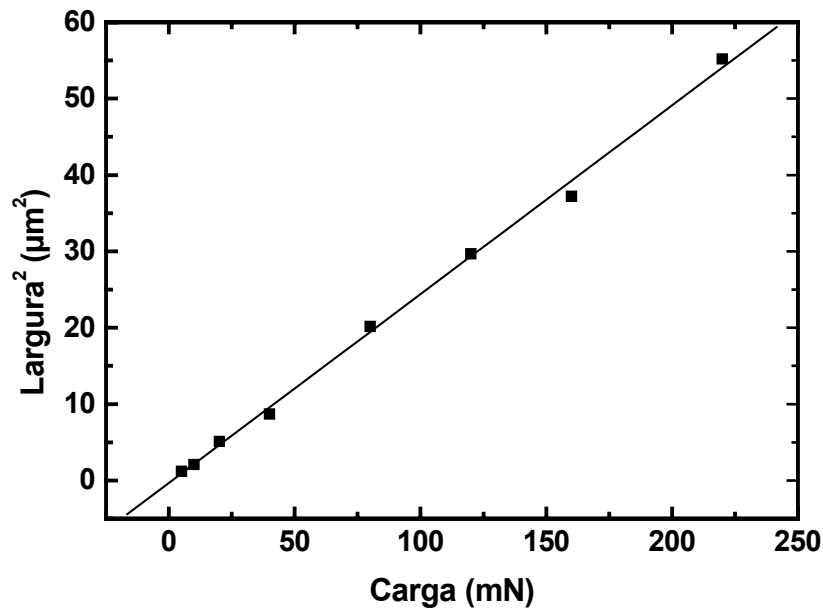


Figura 3.18. Curva de calibração relacionando a largura do risco em função da carga aplicada à ponta do nanoindentador.

determinada pelo substrato. Assim, o critério adotado para a medida da largura do risco mostrou-se estar em acordo com a correlação esperada. A dureza do filme de Ag é significativamente menor que a do vidro, assim como sua espessura é relativamente menor que a profundidade de penetração da ponta no substrato, principalmente para cargas acima de 10 mN. Portanto, não é esperada influência significativa do filme de Ag no processo de formação do canal. No caso de espessuras maiores essa influência torna-se significativa, gerando delaminação.

3.6.2 Comportamento Característico $I(V)$.

O comportamento elétrico característico de um dispositivo chaveador coplanar feito com PAN é demonstrado no gráfico $I(V)$ da Fig. 3.19. O risco do dispositivo utilizado foi formado por uma carga de 40 mN. O valor máximo da

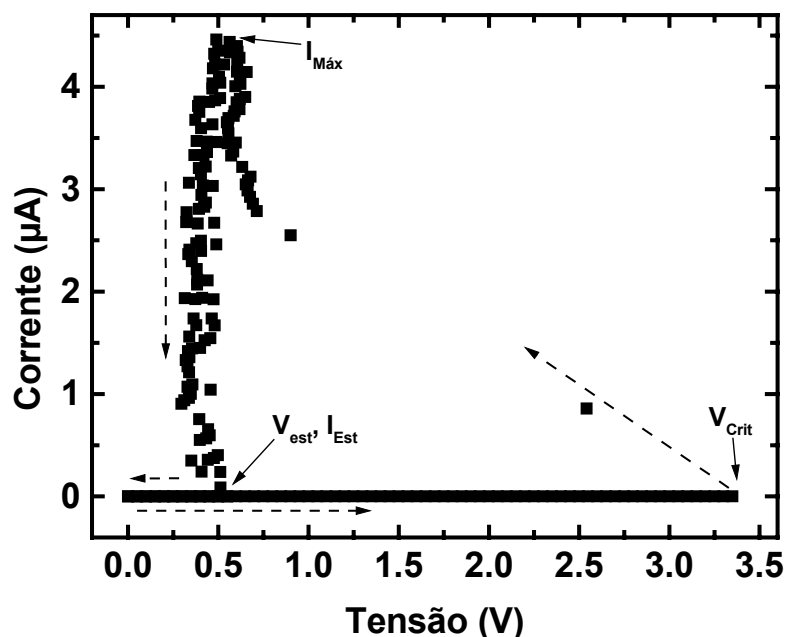


Figura 3.19. Gráfico $I(V)$ de um dispositivo feito com carga de 40 mN. As setas indicam o sentido de varredura da corrente sobre o dispositivo.

rampa de tensão aplicada pela fonte é de 5,0 V. Inicialmente o dispositivo apresenta uma resistência elétrica alta caracterizada por um nível de corrente muito baixo ($< 1 \mu\text{A}$). Quando a tensão sobre o dispositivo atinge o valor crítico de $V_{crit} = 3,4 \text{ V}$ ocorre a transição abrupta para o estado de menor resistência elétrica, caracterizado por um nível de corrente maior. Na região compreendida entre V_{crit} e o ponto de corrente máxima, $I_{Máx} = 4,4 \mu\text{A}$, observa-se um regime de resistência diferencial negativa. Nesta condição a resistência do dispositivo diminui com o aumento da corrente. A partir do ponto $I_{Máx}$ a tensão aplicada é decrescente e o dispositivo passa a apresentar um caráter aproximadamente ôhmico com uma variação na queda de tensão muito pequena. O dispositivo retorna ao seu estado de resistência alta quando a corrente atinge $I_{est} = 0,088 \mu\text{A}$ na tensão aproximada

de $V_{est} = 0,50$ V. Neste caso em particular a transição entre o estado ligado e o desligado ocorreu abruptamente. Predominantemente observa-se que esta transição ocorre de maneira mais suave. Contudo, não se observou nenhuma correlação que pudesse prever o tipo de transição.

O intervalo de corrente compreendido entre os pontos $I_{Máx}$ e I_{est} corresponde ao estado ligado do dispositivo quando o sinal de tensão aplicado torna-se decrescente. A tendência linear deste segmento caracteriza um regime de condução aproximadamente ôhmico. A resistência do estado ligado R_{Lig} pode ser obtida através do ajuste numérico de uma reta. O coeficiente angular da reta ajustada, $\alpha = \frac{\partial I}{\partial V}$, fornece o inverso da resistência do dispositivo neste intervalo, assim $R_{Lig} = 1/\alpha$. O ajuste de uma reta fornece, para este dispositivo, $R_{Lig} = 124.738 \pm 33.132 \Omega$. Observou-se que a resistência R_{Lig} típica dos dispositivos encontra-se na ordem de $10^5 \Omega$, independentemente da carga utilizada. Porém, ocasionalmente, pode-se observar $R_{Lig} \sim 10^4 \Omega$.

Na Fig. 3.20 apresenta-se um gráfico $I(V_{Apl})$ em escala semi-logarítmica. O gráfico foi obtido do dispositivo cuja curva $I(V)$ é apresentada na Fig. 3.19. Neste caso a razão Lig/Des observada é de 10^3 e, portanto, a resistência no estado desligado é da ordem de $R_{Des} \sim 10^8 \Omega$. A corrente no circuito no estado desligado é caracteristicamente muito baixa. Neste regime a queda de tensão sobre o resistor de leitura ($R = 1 \text{ M}\Omega$) pode encontrar-se abaixo ou próximo do limite de resolução do multímetro, $V_{res} = 0,1 \text{ mV}$. A determinação da corrente limita-se então a $I > \frac{V_{res}}{R} = 10^{-10} \text{ A}$. Na Fig. 3.20 observa-se, no estado desligado, um

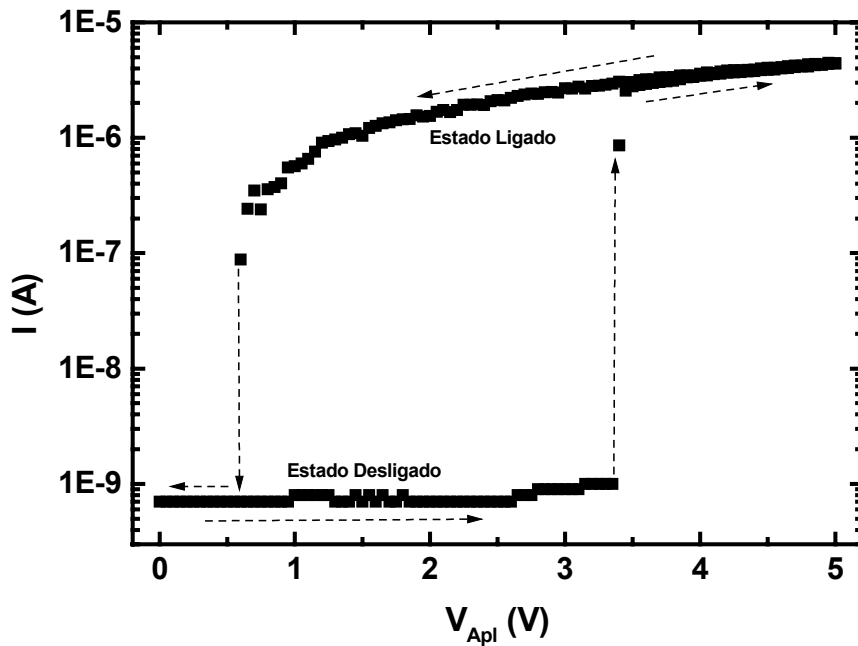


Figura 3.20. Gráfico $I(V_{Apl})$ com escala logarítmica de corrente obtido do dispositivo cujo gráfico $I(V)$ é apresentado na Fig. 3.19.

acréscimo progressivo no nível de corrente a partir de aproximadamente 2,5 V. Porém, este acréscimo próximo à tensão crítica nem sempre é observado. Assim, em muitos casos, os dispositivos podem apresentar um nível de corrente menor que 10^{-10} A em V_{crit} , ou seja, razões Lig/Des maiores que 10^4 .

A dependência da corrente no estado ligado com a largura do contato foi verificada através da comparação de dispositivos com larguras de contatos diferentes sob um mesmo valor de tensão. Os dispositivos foram feitos com carga aplicada de 40 mN e largura de contato de 1,0 mm e 0,3 mm submetidos a um ciclo de medida de tensão aplicada máxima $V_{Máx} = 10$ V cada. Em $V_{Máx}$ a média de

corrente observada nos dispositivos com largura de 0,3 mm foi de $I = 5,9 \pm 1,1 \mu\text{A}$ enquanto que nos dispositivos com largura de 1,0 mm obteve-se $I = 8,5 \pm 0,8 \mu\text{A}$.

A fraca dependência observada entre a corrente do estado ligado e a largura dos contatos sugere a formação de corrente filamental. Este processo normalmente envolve mudança de fase acompanhada de intensa geração de calor, localizada ao longo do filamento. Assim, é esperado que o aumento da temperatura do dispositivo facilitasse a formação da região filamental, conseqüentemente reduzindo V_{crit} . A formação de filamentos normalmente é caracterizada por degradação nos eletrodos do dispositivo. Porém, nunca se observou degradação nos eletrodos, tanto nos dispositivos em estrutura “sanduíche”, quanto em estrutura de contatos co-planares. Além disto, observa-se uma forte dependência de V_{crit} com a espessura da camada ativa em dispositivos chaveadores que apresentam corrente filamental. Como será mostrado na seção 3.6.3, os dispositivos co-planares não apresentam esta característica. Portanto, de acordo com o presente conjunto de observações, o envolvimento de corrente filamental no processo de condução dos dispositivos não é conclusivo.

Investigou-se também a influência da temperatura no comportamento elétrico dos dispositivos chaveadores. Na Fig. 3.21 apresenta-se o resultado de um experimento no qual duas amostras similares (40 mN) foram submetidas a dez ciclos consecutivos de medidas em duas temperaturas diferentes: 27 °C e 42 °C. A temperatura mais alta foi obtida através de uma chapa metálica aquecida por uma resistência elétrica e a mais baixa corresponde à temperatura ambiente do laboratório. Para descartar a hipótese de degradação do dispositivo pelo

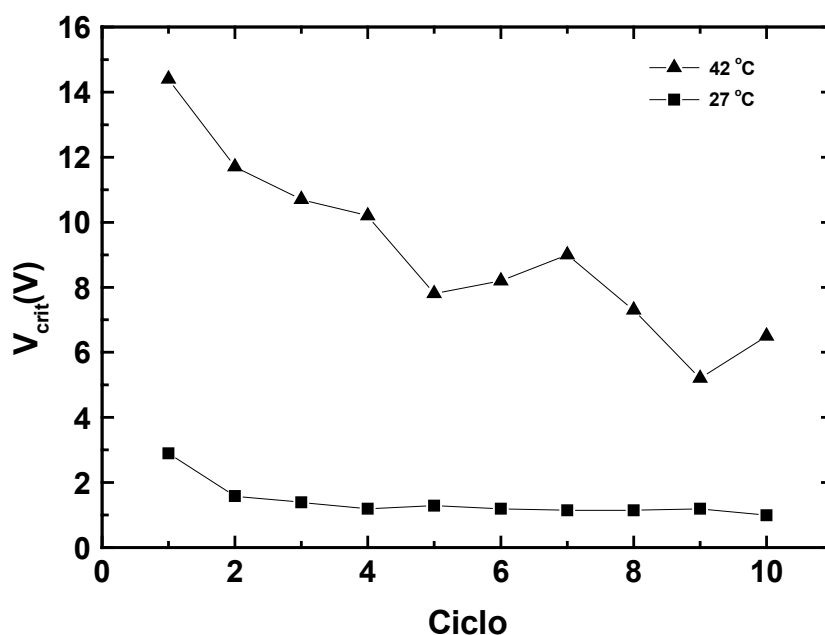


Figura 3.21. Dependência da tensão crítica com a temperatura para amostras similares (40 mN), submetidas a dez ciclos consecutivos de operação.

aquecimento, algumas amostras foram submetidas a ciclos de medidas antes do aquecimento, após aquecimento e após resfriamento à temperatura inicial. Observou-se que após o resfriamento as tensões críticas recuperaram a faixa de valores iniciais. Estes resultados mostram que existe uma clara dependência de V_{crit} com a temperatura. A mesma dependência foi observada em diversos testes similares, sem ocorrência de exceções. Observa-se, em ambas as temperaturas, uma tendência de redução de V_{crit} com o número de operações consecutivas.

Para vários ciclos consecutivos de operações, observou-se que a tensão V_{crit} sofre um decréscimo gradual seguido de uma tendência de estabilização. Este resultado sugere uma correlação entre aumento de temperatura e redução de V_{crit} . A passagem de corrente pelo dispositivo geraria aquecimento por efeito Joule.

Para os primeiros ciclos de operação, o calor gerado promoveria um aumento de temperatura no dispositivo. Ao atingir o equilíbrio termodinâmico com as redondezas, a temperatura no dispositivo estabilizaria. Portanto, submetendo um dispositivo a um aumento de temperatura seria esperado que ocorresse uma redução de V_{crit} . Porém, conforme mostra a Fig. 3.21, um aumento de temperatura promove um aumento de V_{crit} . Assim, pode-se descartar a correlação entre o decréscimo gradual de V_{crit} e o aquecimento do dispositivo por efeito Joule.

3.6.3 Dependência de V_{crit} com a Largura dos Riscos.

Assim como nos dispositivos em estrutura “sanduíche” os dispositivos coplanares não apresentam boa reprodutibilidade na tensão crítica. O problema da reprodutibilidade também é observado na dependência entre V_{crit} e a largura dos riscos. Para investigar esta dependência, determinou-se o valor médio das tensões críticas de diversos dispositivos feitos com mesma largura de risco (l). Levou-se em consideração somente os valores tomados no primeiro ciclo de operação. No gráfico da Fig. 3.22 relacionam-se as tensões críticas médias encontradas para diferentes valores de l . O ajuste linear feito neste gráfico indica uma fraca tendência de aumento de V_{crit} com l .

O campo elétrico crítico de um dispositivo pode ser determinado por $E_{crit} = \frac{V_{crit}}{l}$. O gráfico da Fig. 3.23 mostra a dependência de E_{crit} com a largura do contato. Os valores de E_{crit} calculados foram obtidos a partir dos valores médios de V_{crit} utilizados no gráfico $V_{crit}(l)$ da Fig. 3.22. Pode-se perceber que o campo é

mais intenso para larguras menores. Este resultado sugere que o fenômeno de chaveamento é controlado por um fenômeno de interface.

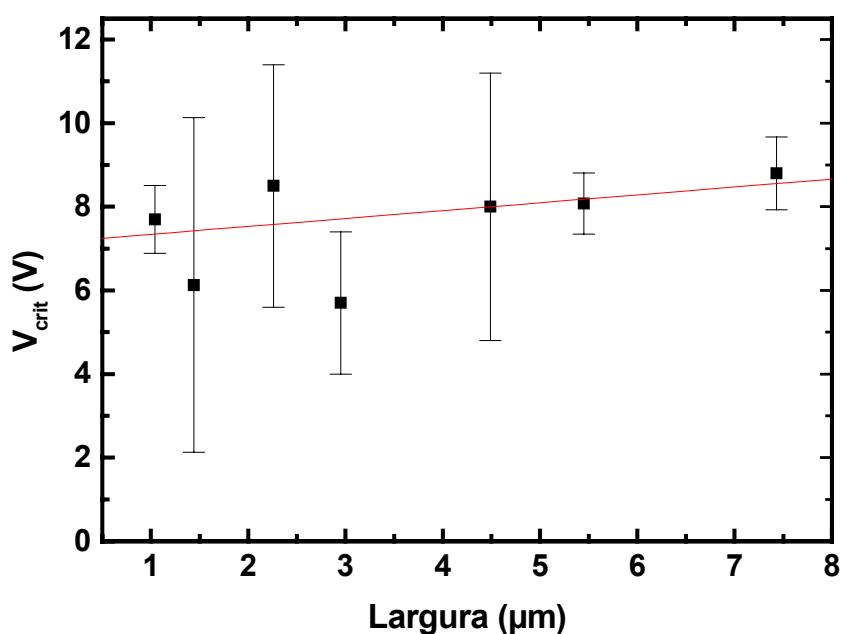


Figura 3.22. Dependência de V_{crit} com a largura dos riscos para diversas amostras.

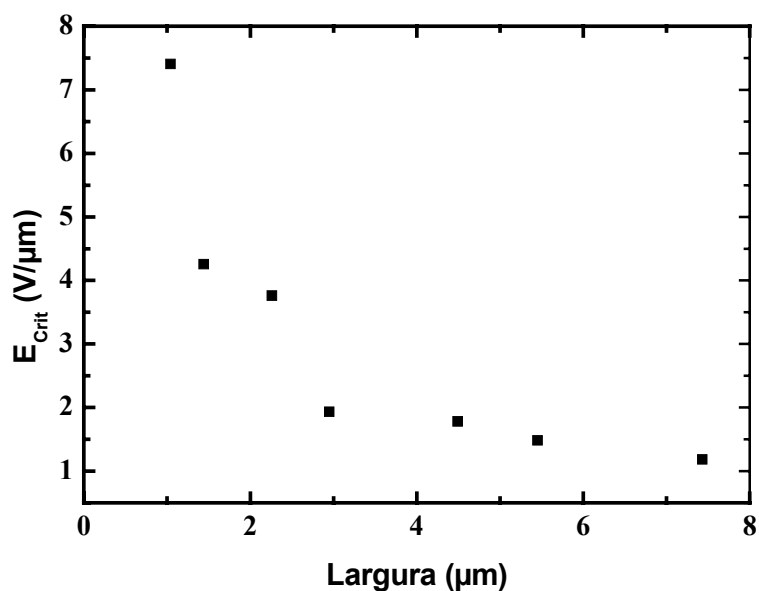


Figura 3.23. Dependência de E_{crit} (médio) com a largura do risco para diversas amostras.

3.6.4 Atmosfera e Reprodutibilidade do Chaveamento.

Na Fig. 3.24 mostra-se um gráfico $I(V)$ de um dispositivo submetido a dois ciclos de operação. No primeiro ciclo a medida elétrica foi realizada em ambiente rico em N_2 (*glove box*). Inicialmente a tensão máxima aplicada foi de 8 V e a amostra não apresentou chaveamento. O comportamento persistiu mesmo para tensões aplicadas mais elevadas, até 100 V. Ao expor a amostra às condições ambientais do laboratório, a mesma apresentou o efeito de chaveamento. Colocando novamente a amostra em ambiente de N_2 o efeito de chaveamento desaparecia. Anteriormente, resultados similares foram observados em vácuo com dispositivos feitos em estrutura tipo “sanduíche”.

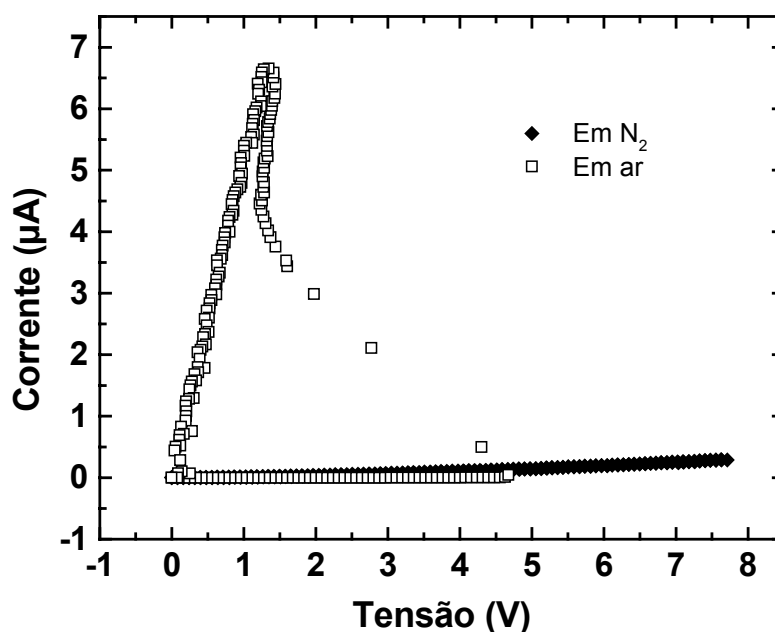


Figura 3.24. Dispositivo submetido a dois ciclos de operação. O primeiro em atmosfera de N_2 e o segundo em condições ambientais de laboratório.

Um experimento semelhante foi realizado para averiguar o comportamento $I(V)$ de dispositivos expostos à atmosfera de O_2 . Inicialmente determinou-se o comportamento $I(V)$ dos dispositivos em condições ambientais, os quais apresentaram o efeito de chaveamento esperado. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma câmara fechada onde se fez vácuo (aproximadamente 110 torr). Nesta condição as amostras não apresentaram efeito de chaveamento reprodutível. Ocasionalmente um dispositivo passava a conduzir em tensões mais elevadas, porém a transição não era abrupta e o nível de corrente era menor. Em seguida, a câmara foi preenchida com O_2 até que a pressão se igualasse à pressão externa (aproximadamente 760 torr). Observou-se que o comportamento $I(V)$ não se alterou em relação ao vácuo. Após expor novamente as amostras às condições ambientais, não se observou a recuperação da reprodutibilidade do efeito de chaveamento. O mesmo resultado foi observado em atmosfera rica em O_2 produzida em uma *glove box*.

A dependência do comportamento $I(V)$ sob a presença de vapor de água também foi investigada. Neste experimento as amostras foram submetidas inicialmente a uma atmosfera rica em N_2 dentro da *glove box*. Como observado anteriormente o efeito de chaveamento desaparecia. Para enriquecer o ambiente de vapor de água, desligou-se o fluxo de N_2 para cessar a renovação da atmosfera dentro da câmara. Em seguida um recipiente contendo aproximadamente 200 ml de água foi aberto dentro da câmara. A formação de gotículas de água na parede da câmara indicou a saturação por vapor de água na atmosfera interna. Sob estas condições observou-se que as amostras não

apresentaram efeito de chaveamento. Porém, após submeter os dispositivos ao ambiente de laboratório o efeito de chaveamento foi recobrado.

A perda de reprodutibilidade do fenômeno de chaveamento no experimento com atmosfera rica em O_2 , sugere um processo de degradação, possivelmente devido a uma alteração permanente no estado de oxidação do polímero. Em dispositivos expostos à atmosfera rica de N_2 observou-se que os mesmos recobram a reprodutibilidade do chaveamento quando expostos novamente à atmosfera de laboratório. Este resultado sugere que, em concentrações menores, a atmosfera de O_2 é fundamental para a reprodução do efeito de chaveamento. A influência da concentração de N_2 e O_2 na reprodutibilidade sugere uma possível dinâmica de alteração do estado de oxidação do polímero. No entanto, não existem elementos que mostrem diretamente a ocorrência de mudanças do estado de oxidação.

3.6.5 Tempo de Resposta.

A Fig. 3.25 mostra um resultado típico da análise do comportamento elétrico de um dispositivo de chaveamento submetido a um pulso de tensão retangular. Devido à limitação da amplitude do pulso aplicado (9 V) as medidas foram realizadas preferencialmente em amostras feitas com cargas pequenas de 5 mN e 10 mN. O contato do dispositivo usado na Fig. 3.22 foi formado por uma carga de 10 mN. A curva-1 do gráfico foi gerada através do monitoramento da queda de tensão sobre o resistor em série durante a aplicação do sinal retangular (curva-2) pelo gerador de pulsos (Fig. 3.12). O nível mais baixo (0 V) da curva-2 é devido à corrente nula sobre o circuito e o nível mais alto (780 mV) é devido a passagem da

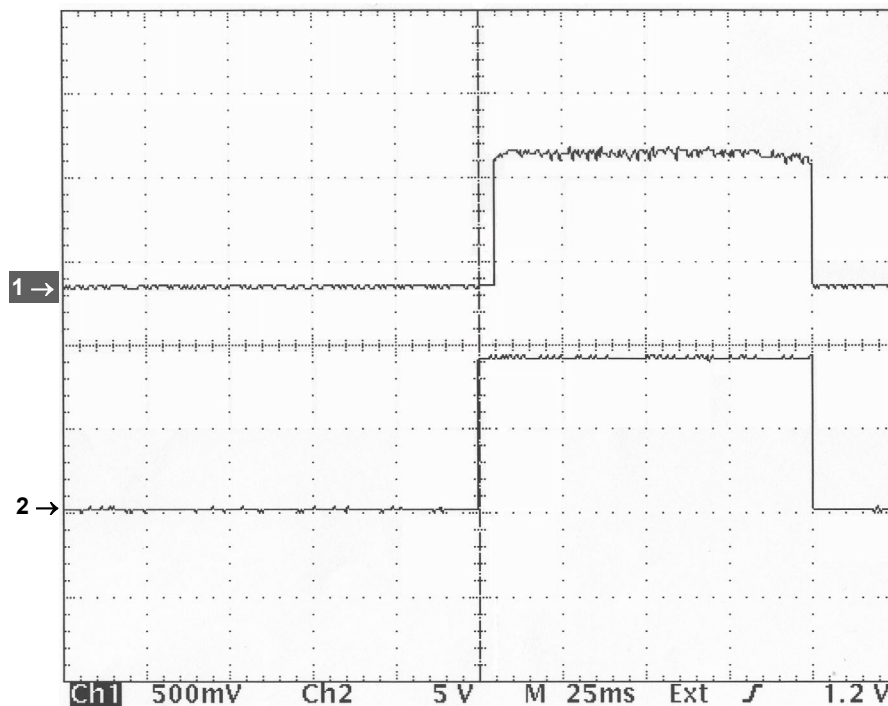


Figura 3.25. Gráfico “tensão *versus* tempo” $V(t)$ do experimento para determinar o comportamento de um dispositivo sujeito a aplicação de um pulso retangular de tensão de 9 V de amplitude e 100 ms de largura. A curva-1 representa o sinal lido sobre o resistor em série e a curva-2 representa o sinal aplicado pelo gerador de pulsos.

corrente pelo circuito. A região de transição entre os dois níveis da curva-2 é referente ao disparo do processo de mudança de estado condutor do dispositivo. O tempo de chaveamento t_c , ou seja, o tempo de transição entre os dois estados, é dado pela largura da curva na região de transição. Pode-se observar que existe um atraso no início do sinal lido em relação ao aplicado. Porém quando o sinal aplicado retorna abruptamente para 0 V o sinal lido acompanha a transição sem apresentar atraso na resposta. Esta diferença inicial de tempo será denominada

como tempo de resposta t_r do dispositivo. O gráfico mostra que o valor de t_r neste caso é de aproximadamente 4,8 ms.

O tempo de chaveamento demonstrou-se muito curto, predominantemente abaixo da resolução temporal das medidas. No caso apresentado na Fig. 3.25 tem-se $t_c < 5$ ms. Em experimentos com melhor resolução constatou-se que $t_c < 0,01$ ms, independentemente da carga utilizada. Ocasionalmente observaram-se tempos bem maiores, por exemplo $t_c = 10$ ms, contudo estes casos não representam o comportamento predominante. Quando os dispositivos eram submetidos a várias medidas consecutivas verificou-se que o tempo de resposta não era reprodutível. Porém, em uma série de medidas realizadas em amostras feitas com carga de 10 mN, observou-se uma tendência de redução do tempo de resposta. A redução pode chegar a duas ordens de grandeza. Na Fig. 3.26 mostra-se o gráfico onde se comparou o tempo de resposta com o número de medidas efetuadas para uma amostra de 10 mN. O intervalo de tempo entre as medidas se encontrava entre 15 e 20 s.

No gráfico da Fig. 3.26 observa-se que existe uma tendência de redução do tempo de resposta do dispositivo de acordo com o número de ciclos de operação. Similarmente, V_{crit} também apresenta uma tendência de redução (Fig. 3.21). Estes resultados mostram que existe uma correlação entre t_r e V_{crit} . Henisch *et al.*^[33] observaram que o tempo de resposta em dispositivos chaveadores feitos com PMMA depende da sobre-tensão $\Delta V = V_{Apl} - V_{crit}$ aplicada pelo pulso sobre o dispositivo. Este comportamento também é observado em chaveadores feitos com vidros calcogênicos. Também observaram que nos dispositivos de PMMA, V_{crit}

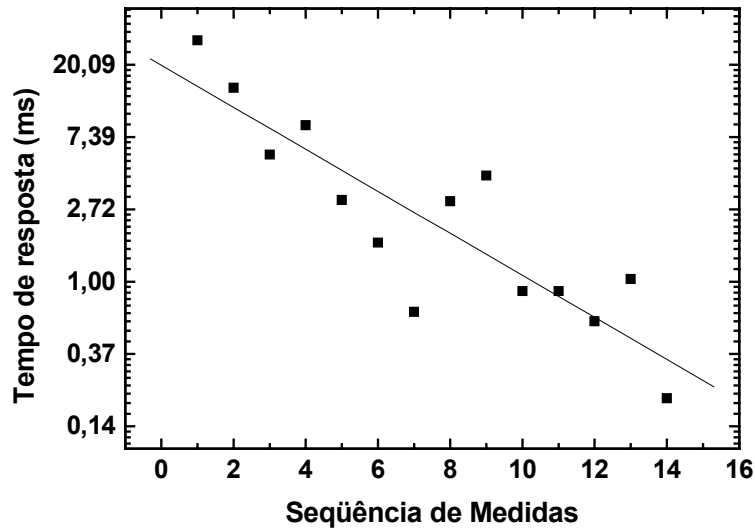


Figura 3.26. Comparação dos tempos de resposta (em escala \ln) obtidos em uma seqüência de quatorze medidas consecutivas em uma amostra feita com risco de 10 mN de carga. A queda do tempo de resposta é aproximadamente exponencial (a reta representa um ajuste linear).

diminui para vários ciclos de operação. Nos dispositivos feitos com PAN, V_{crit} decresce a cada ciclo de operação, com isto a sobre-tensão ΔV sobre o dispositivo também aumenta. Portanto, o decréscimo de t_r nos dispositivos com PAN também pode estar relacionado com a sobre-tensão ΔV .

O tempo de atraso t_r pode estar relacionado ao tempo necessário para que os portadores atravessem o dispositivo no estado ligado. Assumindo esta hipótese, pode-se estimar a ordem de grandeza de t_r sabendo que a mobilidade efetiva dos portadores é dada por $\mu_{ef} = \frac{v}{E}$, onde v é a velocidade dos portadores e E é o campo elétrico. A velocidade dos portadores é dada por $v = l / t_r$. Combinando as duas equações obtém-se $t_r = \frac{l}{\mu_{ef} E}$. Assumindo o campo E como

$E = \frac{V}{l}$, onde V é a tensão aplicada pelo gerador de pulso (9 V), tem-se

$t_r = \frac{l^2}{\mu_{ef} \cdot V}$. Utilizando $l \sim 1 \mu\text{m}$, obtém-se $t_r \sim 1 \text{ ms}$. Esta estimativa coincide com

os valores típicos de t_r medidos para as amostras feitas com 5 e 10 mN. Portanto, a diminuição de t_r observada no gráfico da Fig. 3.26 pode estar associada a um aumento da mobilidade efetiva dos portadores.

O tempo de chaveamento t_c demonstrou-se muito menor que t_r . Observou-se tipicamente que $t_c < 0,01 \text{ ms}$. Chaveamento na escala de nanosegundos sugere que o mecanismo pode ser um processo eletrônico induzido por campo^[21]. Rearranjo eletroquímico, conformacional ou isomerização ocorrem em escala de tempo maior. Por exemplo, mudanças conformacionais em polímeros ferroelétricos ocorrem na escala de $30 \mu\text{s}$ ^[48]. Movimento atômico ou isomerização molecular, que pode resultar em chaveamento elétrico, são observados em dispositivos orgânicos^[49,50]. Contudo, o tempo de transição de chaveamento se encontraria na escala de milisegundos ou mais.

Considerando a geometria do dispositivo como a de um capacitor de placas paralelas, a capacitância é dada por $C_D = \frac{\epsilon A}{l} = \frac{\epsilon L e}{l}$, onde e é a espessura e L é a largura dos contatos de Ag, ϵ é a constante dielétrica (valor assumido $\epsilon = 3\epsilon_0 = 2,65 \times 10^{-11} \text{ V/m}^2$) e l é a largura do risco. Nos dispositivos feitos com carga de 10 mN, empregados nas medidas de $V(t)$, tem-se $l = 1,4 \mu\text{m}$, $L = 0,5 \text{ mm}$ e $e = 30 \text{ nm}$. Com estes parâmetros, a capacitância é estimada em $C_D = 2,8 \times 10^{-16} \text{ F}$. Assim, a constante de tempo do dispositivo para o estado desligado pode ser estimada em

$R_{Desl} \cdot C_D = 28$ ns. O tempo característico de transição entre o nível de tensão baixo e alto do pulso aplicado é de 6,5 ns para o equipamento utilizado. Este tempo de transição é menor que a constante de tempo do dispositivo. Além disto, a melhor resolução temporal utilizada para a determinação de t_c foi de 10 μ s. Portanto, não se espera observar transientes capacitivos no gráfico $V(t)$ devido à capacitância geométrica do dispositivo.

A falta de transientes observada nos gráficos $V(t)$ sugere que o mecanismo de chaveamento não envolve formação apreciável de estados de carga no dispositivo. Considerando um dispositivo feito com $l = 1,4$ μ m e $V_{crit} = 6,0$ V (Fig. 3.22), pode-se estimar a carga elétrica máxima acumulada entre seus eletrodos em $q_{Max} = C_D \cdot V_{crit} = 17 \times 10^{-15}$ C. Assim, devido à baixa constante de tempo do dispositivo, a formação de carga no processo é, pelo menos, menor que q_{Max} .

Sabendo-se que a massa molar do mero de PAN apresentado na Fig. 3.6, na forma oxidada ($x = 0$ e $y = 1$), é $M_m = 311,22$ g/mol e usando um valor de densidade característica aos polímeros de $\rho \approx 1$ g/cm³[51], pode-se estimar a razão carga/mero presente no polímero. A razão é dada por $r = q/n$, onde n é o número de meros de PAN. O número de moles presentes no volume delimitado pelos contatos de Ag é $N = m/M_m$, onde m é a massa de polímero. Para um dispositivo com $l = 1,4$ μ m, obtém-se $N = \frac{Volume \cdot \rho}{M_m} = \frac{L \cdot e \cdot l \cdot \rho}{M_m} = 6,75 \times 10^{-14}$ moles. Assim, a razão carga/mero máxima é $r_{Máx} = \frac{q_{Máx}}{n} = \frac{q_{Máx}}{N \cdot N_A} = 4,18 \times 10^{-25}$ C/mero, onde N_A é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹). Isso significa que, para cada $3,83 \times 10^5$

meros de PAN, pode existir no máximo uma unidade elementar de carga ($1,6 \times 10^{-19}$ C) presente.

Como mencionado na Seção 3.4, o fenômeno de chaveamento é dependente dos materiais usados nos eletrodos. Esta dependência sugere que o mecanismo de chaveamento é controlado por efeitos na interface metal/polímero. Além disto, a escala de tempo observada para t_c sugere que o efeito é induzido pelo campo elétrico. Estas hipóteses estão em acordo com a razão carga/mero estimada e com as correlações encontradas nos gráficos de $E_{crit}(I)$ e $V(t)$, que sugerem ausência ou presença desprezível de estados de carga no dispositivo.

3.6.6 Oscilador Elétrico.

No gráfico $V(t)$ da Fig. 3.27 apresenta-se o resultado obtido de um circuito oscilador, relacionando a tensão sobre o capacitor V_C em função do tempo. O gráfico inserido mostra os detalhes no intervalo compreendido entre 189 e 243 s. Neste experimento empregou-se $C = 1,00 \mu\text{F}$, $R = 10,0 \text{ M}\Omega$, $V_{ap} = 2,00 \text{ V}$ e um dispositivo feito com carga de 160 mN. Inicialmente, em 0 s, o capacitor se encontra descarregado e, portanto, $V_D = 0,00 \text{ V}$. Quando a tensão no capacitor alcança a tensão crítica em $V_C = 1,86 \text{ V}$, o dispositivo transita para o estado ligado. A partir deste instante ocorre o processo de descarga do capacitor através do dispositivo. A tensão V_C decresce continuamente até que em 1,73 V (V_{est}) o dispositivo transita para o seu estado desligado encerrando o primeiro ciclo de oscilação. Os ciclos de carga e descarga do capacitor geram uma curva tipo dente-de-serra. Os picos superiores de cada ciclo de carga/descarga (“dente”) são

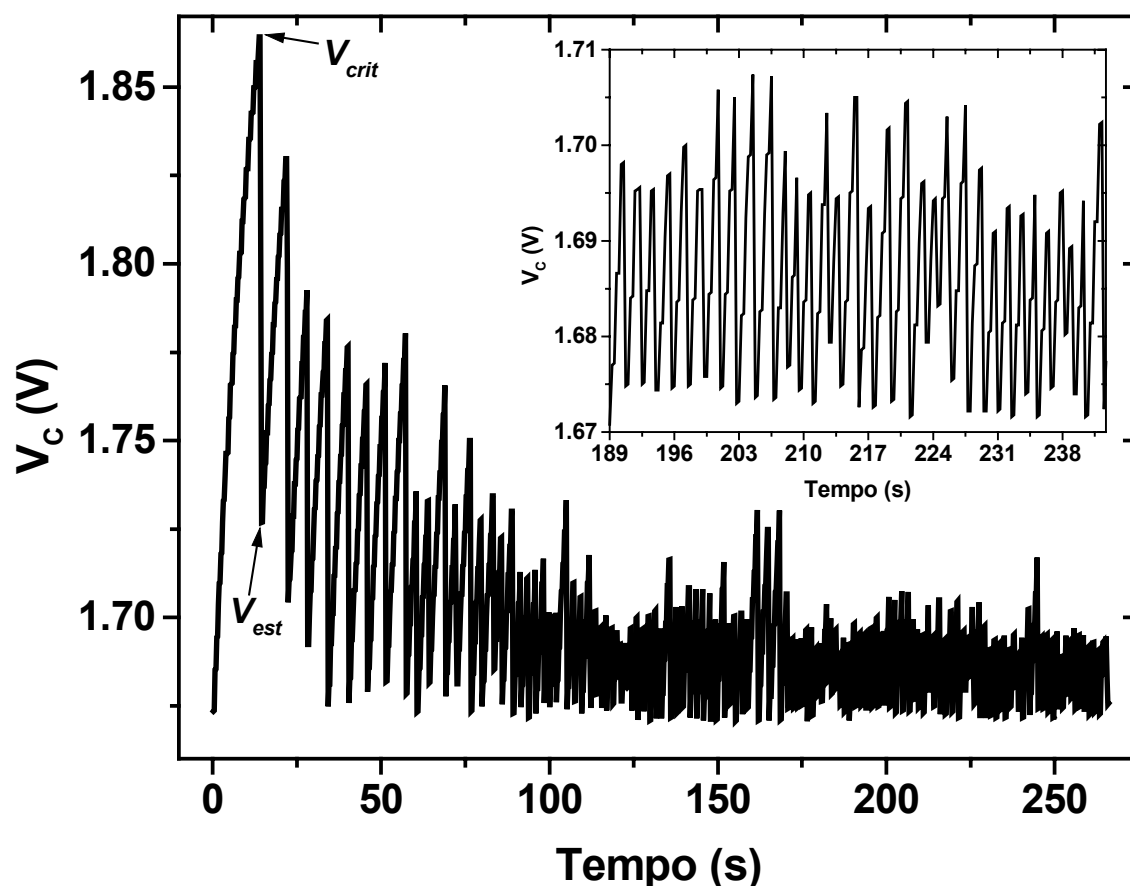


Figura 3.27. Gráfico $V(t)$ de um circuito oscilador com dispositivo feito com 160 mN. A tensão V_C é a tensão sobre o capacitor, que é a mesma do dispositivo. As tensões V_{crit} e V_{est} estão indicadas somente para o primeiro ciclo de oscilação (carga-descarga). Gráfico inserido: detalhe do intervalo de 189 a 243 s.

os valores V_{crit} naquele momento. O gráfico mostra que V_{crit} diminui a cada ciclo, tendendo a estabilizar. O mesmo ocorre com a tensão de estabilização, que pode ser identificada no ponto de início de cada curva de carga. O gráfico menor mostra um segmento do intervalo onde V_{crit} e V_{est} tendem a estabilizar. A frequência de oscilação calculada para o intervalo mostrado na inserção da Fig. 3.27 é dada por $f = (\text{número de picos})/(\text{intervalo de tempo}) = 33,0/(243 \text{ s} - 189 \text{ s}) = 0,611 \text{ Hz}$.

Devido à resolução temporal da medida de tensão (0,175 s) alguns picos (ou vales) podem não ter sido registrados e, portanto, a estabilidade de V_{crit} e V_{est} pode ser melhor que a apresentada no gráfico. Os valores médios encontrados para este intervalo de tempo são $V_{crit} = 1,70 \pm 0,01$ V e $V_{est} = 1,67 \pm 0,03$ V.

No gráfico da Fig. 3.28 mostra-se um segmento da curva $V_C(t)$ apresentado na Fig. 3.27. O intervalo de tempo corresponde ao primeiro ciclo de carga do capacitor. Durante o processo de carga a corrente deve circular majoritariamente através do circuito formado pelo capacitor e a resistência equivalente de série $R_{eq} = R + R_L$ (ver Fig. 3.12 e 3.29a). Assim, pode-se fazer um ajuste numérico da função $V_C(t)$ de um circuito resistor-capacitor em série durante o processo de carga, $V_C = V_0(1 - e^{(-t/\tau)}) + k$, onde $\tau = RC$ é a constante de tempo e k é um

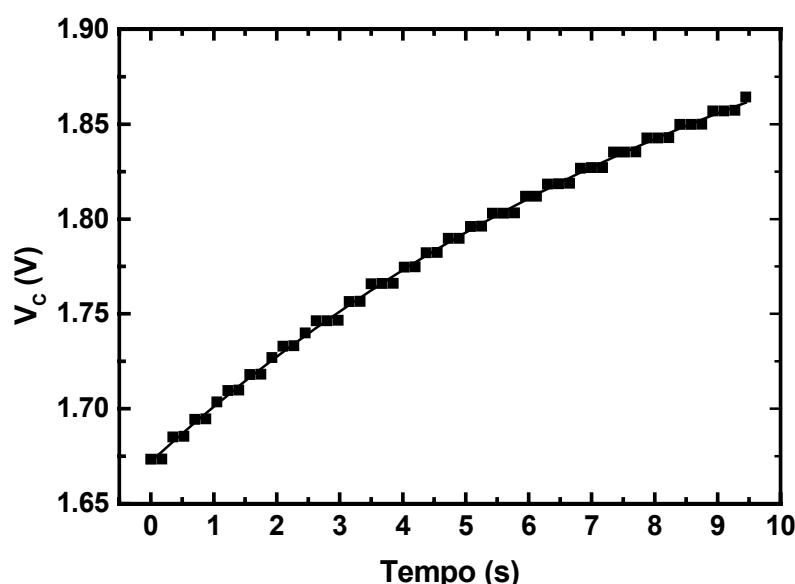


Figura 3.28. Gráfico $V(t)$ do oscilador mostrado na Fig. 3.27. O intervalo de tempo corresponde a primeira carga do capacitor. A curva representa um ajuste exponencial.

coeficiente linear. Através do ajuste obtém-se $\tau = 10,6 \pm 0,5$ s; $V_0 = 0,320 \pm 0,010$ V e $k = 1,67 \pm 0,001$ V. A constante de tempo calculada está de acordo com o valor da constante de tempo dada por R_{eq} e C utilizados no circuito, $\tau = R_{eq}C = 11,0$ s. Este resultado mostra que a interferência do desvio de corrente através do dispositivo no seu estado desligado é desprezível no processo de carga do capacitor. Portanto, durante o processo de carga, tem-se $R_{Des}C \gg R_{eq}C$, ou seja, $R_{Des} \gg R_{eq}$.

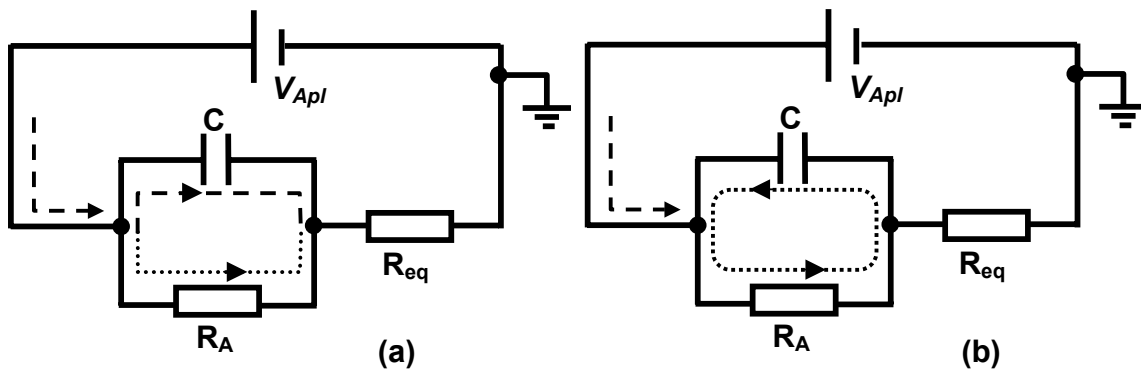


Figura 3.29. (a) Processo de carga do capacitor, uma pequena fração da corrente (linha pontilhada) é desviada por $R_A = R_{Des}$. (b) Corrente de descarga (linha pontilhada) do capacitor através de $R_A = R_{Lig}$, o circuito $R_{Lig}C$ é realimentado pela corrente fornecida pela fonte (linha tracejada). Nos dois diagramas: $R_{eq} = R + R_L$ (ver Fig. 3.12).

Cada ciclo de oscilação do gráfico $V_C(t)$ da Fig. 3.27 é formado por uma curva de carga e descarga do capacitor através de R_{eq} e R_A , respectivamente. Na Fig. 3.30 mostra-se esquematicamente que um ciclo de oscilação é formado por uma curva de carga e uma de descarga, limitadas pelas tensões V_{est} e V_{crit} . O período do ciclo é dado por $T = \Delta t_{carga} + \Delta t_{descarga}$, onde $\Delta t_{carga} = t_2 - t_1$ e $\Delta t_{descarga} = t_3 - t_2$. As equações que descrevem o processo de carga e descarga de um

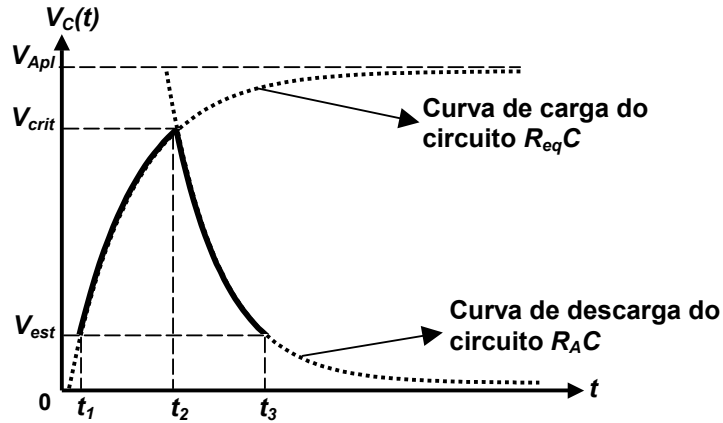


Figura 3.30. Representação esquemática, em uma situação ideal, da formação de um ciclo de oscilação (curva sólida). O ciclo é composto pela intersecção de uma curva de carga e uma de descarga (linhas pontilhadas), limitadas pelas tensões V_{crit} e V_{est} .

capacitor em um circuito RC , sujeito a uma tensão V_{Apl} , são dadas por $V_C(t) = V_{Apl}(1 - e^{-t/RC})$ e $V_C(t) = V_{Apl} \cdot e^{-t/RC}$, respectivamente. Estas equações descrevem as curvas pontilhadas no diagrama da Fig. 3.30. No circuito oscilador, a tensão sobre o capacitor $V_C(t)$ é limitada pelas tensões V_{est} e V_{crit} . Assim, durante o processo de carga, tem-se:

$$V_{est} = V_{Apl} \left(1 - e^{-t_1/R_{eq}C}\right) \quad (1)$$

e

$$V_{crit} = V_{Apl} \left(1 - e^{-t_2/R_{eq}C}\right). \quad (2)$$

Combinando as equações (1) e (2) e resolvendo para Δt_{carga} , obtém-se:

$$\Delta t_{carga} = R_{eq}C \ln \left(\frac{V_{est} - V_{Apl}}{V_{crit} - V_{Apl}} \right). \quad (3)$$

Durante o processo de descarga,

$$V_{crit} = V_{Apl} \cdot e^{-t_2/R_A C} \quad (4)$$

e

$$V_{est} = V_{Apl} \cdot e^{-t/3/R_A C} \quad (5)$$

Dividindo a equação (4) pela (5) e resolvendo para $\Delta t_{descarga}$, obtém-se:

$$\Delta t_{desc.} = R_A C \ln \left(\frac{V_{crit}}{V_{est}} \right) \quad (6)$$

Na inserção da Fig. 3.27 mostra-se o comportamento $V_C(t)$ em um intervalo de tempo compreendido entre 189 e 243 s. Esta região apresenta uma tendência de estabilização em torno dos valores médios de V_{crit} e V_{est} . Pode-se calcular a frequência de oscilação neste intervalo usando $R_A = 10^5 \Omega$ e os valores médios $V_{crit} = 1,70 \text{ V}$ e $V_{est} = 1,67 \text{ V}$. Assim, $\Delta t_{carga} = 1,05 \text{ s}$ e $\Delta t_{desc.} = 0,00178 \text{ s}$. Portanto, a frequência esperada será $f = 1/T = 0,951 \text{ Hz}$, que está próxima do valor encontrado pela análise do gráfico para o intervalo de tempo considerado ($f = 0,611 \text{ Hz}$).

Quando a tensão sobre o capacitor se iguala a V_{crit} o dispositivo transita para o estado ligado. A resistência R_A torna-se menor (R_{Lig}) e o capacitor descarrega através do dispositivo. No gráfico da Fig. 3.27 observa-se que o tempo de descarga é muito menor que o tempo de carga, $R_{Lig}C \ll R_{eq}C$. Durante o processo de descarga, o circuito $R_{Lig}C$ é continuamente realimentado pela fonte (Fig. 3.29b). Assim, a condição $R_{Lig}C \ll R_{eq}C$ é fundamental para que a queda de tensão sobre o capacitor alcance V_{est} durante a descarga. Observou-se com frequência que os circuitos osciladores tendiam a perder o caráter oscilatório. No gráfico da Fig. 3.31 mostra-se a curva $V_C(t)$ de um oscilador que, após o primeiro ciclo, apresentou irregularidades nos ciclos de carga/descarga e tendência de estabilização. Para testar a hipótese de degradação do dispositivo, a fonte foi

desligada e esperou-se até que o capacitor descarregasse. Ao ligar a fonte observou-se novamente as curvas de carga/descarga e a tendência de estabilização da tensão V_C . Este resultado mostra que o amortecimento das oscilações é devido a uma variação da constante de tempo $R_{Lig}C$ e não a uma possível degradação do efeito de chaveamento do dispositivo. Um aumento de R_{Lig} faz com que o capacitor descarregue mais lentamente. Nesta situação, a taxa com que a corrente de realimentação repõe as cargas no capacitor pode compensar a corrente de descarga. Portanto, conclui-se que alterações na resistência R_{Lig} do dispositivo durante os ciclos de operação provocam uma tendência de amortecimento das oscilações no circuito.

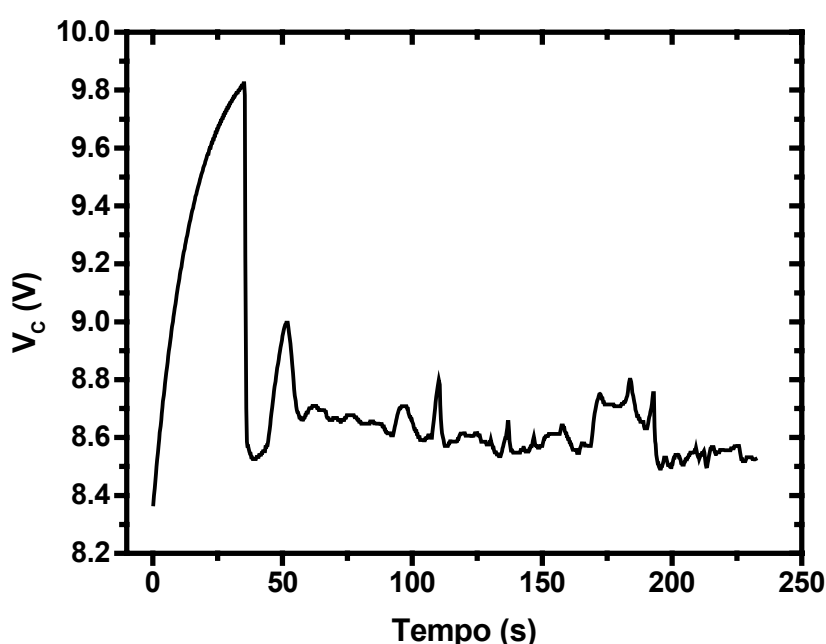


Figura 3.31. Curva $V_C(t)$ de um oscilador que apresentou tendência de estabilização. Neste circuito usou-se $R = 10 \text{ M}\Omega$, $C = 1,0 \text{ }\mu\text{F}$ e $V_{ApI} = 10 \text{ V}$.

3.7 Conclusão.

Neste trabalho demonstrou-se um método de construção de dispositivos chaveadores feitos com PAN em geometria de contatos co-planares. Os dispositivos mostram uma reprodutibilidade do fenômeno de chaveamento muito melhor se comparados aos dispositivos feitos em geometria tipo “sanduíche”. Com o método de formação de contatos co-planares de Ag, usando um nanoindentador, consegue-se boa uniformidade e bom controle dos parâmetros geométricos.

Verificou-se que existe uma dependência do fenômeno de chaveamento com a atmosfera à qual os dispositivos são submetidos. Porém, o mecanismo de interferência não pôde ser determinado.

Os resultados obtidos mostram que V_{crit} diminui com o número de ciclos de operação. Verificou-se também que V_{crit} aumenta com a temperatura à qual os dispositivos são submetidos. Portanto, pode-se descartar efeitos térmicos como possível causa da redução de V_{crit} .

Observou-se que existe um atraso no tempo de resposta dos dispositivos quando submetidos a um pulso de tensão aplicado. Este tempo de resposta (t_r) se encontra inicialmente na ordem de dezenas de milisegundos, tipicamente para amostras feitas com cargas de 5 e 10 mN. Contudo, t_r tende a reduzir em até duas ordens de grandeza para ciclos consecutivos de operação. O tempo de chaveamento observado nas medidas $V(t)$ encontra-se na ordem de $t_c < 10 \mu s$.

A estimativa de carga máxima que se pode formar nos dispositivos bem como as correlações encontradas nos gráficos $V_{crit}(I)$ e $V(t)$ sugerem que o

mecanismo de chaveamento é controlado por fenômenos de interface induzidos por campo elétrico.

Embora a geometria de contatos co-planares não seja adequada para a construção de memórias em forma de matrizes de linhas e colunas, demonstrou-se uma nova aplicação como elemento em circuitos osciladores. O circuito é formado apenas por um capacitor (C) em paralelo ao dispositivo e um resistor (R) em série. Uma vez que os dispositivos apresentam baixa capacitância e alta razão Lig/Des , o controle da frequência do circuito é basicamente determinado pelos parâmetros R e C , fixadas as tensões V_{crit} e V_{est} .

3.8 Trabalhos Futuros.

Uma técnica muito empregada para a investigação de fenômenos de interface em dispositivos orgânicos é a espectroscopia de impedância. Assim, sugere-se como trabalho futuro a investigação dos fenômenos de interface dos dispositivos chaveadores através desta técnica juntamente com medidas de capacitância. Devido à geometria co-planares, a interferência capacitiva dos contatos é minimizada, podendo evidenciar melhor a fenomenologia do chaveamento.

Sugere-se também a realização de análises espectroscópicas (Raman, por exemplo) para a investigação de possíveis mudanças no estado de oxidação do polímero em função da exposição às atmosferas controladas de O_2 e N_2 .

Filmes de PAN apresentam uma morfologia muito irregular com baixa reprodutibilidade. Esta irregularidade pode estar associada à baixa

reprodutibilidade de V_{crit} . Assim, sugere-se o desenvolvimento de novas técnicas de formação de filmes para filmes mais regulares e uniformes.

REFERÊNCIAS

CAP1

- [1] Siegmur Roth, *One-dimensional Metals, Physics and Materials Science*. VCH (1995).
- [2] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*. Segunda edição, Marcel Dekker Inc. (1998).
- [3] A. J. Heeger; *Rev. Mod.Phys.* **73** (2001) 681.
- [4] C. W. Tang, S. A. Van Slyke; *Appl.Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- [5] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar Yassar, P. Srivastava; *Science* **265** (1994) 1684.
- [6] G.Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger; *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 3422.
- [7] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, Z. Bao; *Nature*, **389** (1997) 466.
- [8] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, Q. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns e A. B. Holmes; *Nature* **34** (1990) 539.
- [9] <http://www.thinfilmfmg.com/subscribers/article03/organic20Feb03.htm#tab2>, acessado em 21/02/2005.
- [10] <http://www.orgworld.de>, acessado em 23/04/2005.
- [11] T. Ishiguro; K. Yamaji; G. Saito, *Organic Superconductors*. 2nd edition, Springer (1998).
- [12] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*. Springer (1996).
- [13] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, D. G. Lidzey; *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 6326.
- [14] K. C. Kao, W. Hwang; *Electrical Transport in Solids*. Pergamon Press (1981).

- [15] E. M. Conwell, M. W. Wu; *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1867.
- [16] Dongge Ma, I. A. Hümmelgen, Bin Hu, F. E. Karasz; *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 3181.
- [17] Dongge Ma, I. A. Hümmelgen, Xiabin Jing, Zhiyong Hong, Lixiang Wang, Xiaojiang, Fosong Wang; *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 312.
- [18] M. A. Baldo, S. R. Forrest; *Phys. Rev. B* **64** (2001) 085201.

CAP2

- [1] B. H. Cumpston, K. F. Jensen; *Tren. Pol. Sci.*, **4** (1996) 151.
- [2] B. H. Cumpston, K. F. Jensen; *Synth. Met.*, **73** (1995) 195.
- [3] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller; *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994) 744.
- [4] L. Ma, X. Wang, B. Wang, J. Chen, J. Wang, K. Huang, B. Zhang, Y. Kao, Z. Han, S. Quian, S. Yao; *Chem. Phys.*, **285** (2002) 85.
- [5] F. J. J. Janssen, L. J. van IJzendoorn, H. F. M. Schoo, J. M. Sturm, G. G. Andersson, A. W. Denier van der Gon, H. H. Brongersma, M. J. A. de Voigt; *Synth. Met.*, **131** (2002) 167.
- [6] K. Xing, M. Fahlman, M. Lögdlund, D. A. Santos, V. Parenté, R. Lazzaroni, J. L. Bredás, R. W. Gymer, W. R. Salaneck; *Adv. Mater.*, **8** (1996) 971.
- [7] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli; *Adv. Func. Mater.*, **11** (2001) 116.
- [8] S. F. Lim, W. Wang, S J. Chua; *Mater. Sci. Eng.*, **B85** (2001) 154.

- [9] L-M. Do, D-H. Hwang, H-Y. Chu, S. H. Kim, J-I Lee, H. Park, T. Zyung, *Synth. Met.*, **111-112** (2000) 249.
- [10] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson; *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 2922.
- [11] T. B. Harvey III, F. So; “Passivation of Organic Devices”, patente americana nº 5.771.562 (1998).
- [12] S. Q. Shi, F. So, T. B. Harvey III; “Passivation of Electroluminescent Organic Devices”, patente americana nº 5.811.177 (1998).
- [13] W. Huang, X. Wang, M. Sheng, L. Xu, F. Stubhan, L. Luo, T. Feng, X. Wang, F. Zhang, S. Zou; *Mat. Sci. Eng.*, **B98** (2003) 248.
- [14] H.-L. Yang, C.-H. Chu, J.-F. Pai, D.-Y. Huang, C.-I. Chao; “Encapsulation Method of an Organic Electroluminescent Device”, patente americana nº 6.103.541 (2000).
- [15] M. Fujita, K. Fukuoka; “Method of Encapsulating Organic Electroluminescence Device and Organic Electroluminescence Device”, patente americana nº 5.962.962 (1999).
- [16] S. P. Rogers, F. So, S. Q. Shi, B. A. Webb; “Organic Electroluminescent Device Hermetic Encapsulation Package”, patente americana nº 5.821.692 (1998).
- [17] A. B. Chwang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, X. Chu, L. Moro, T. Krajewski, N. Rutherford; *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 413.
- [18] J. R. Sheats, M. R. Hueschen, K. L. Seaward, D. B. Roitman, G. A. D. Briggs; “Transparent, Flexible Permeability Barrier for Organic Electroluminescent Devices”, patente americana nº 6.146.225 (2000).

- [19] J. D. Affinito; "Environmental Barrier Material for Organic Light Emitting Device and Method of Making", patente americana nº 6.268.695 (2001).
- [20] T. H. Zyung, D. H. Hwang, S. D. Jung; "Encapsulation Method of a Polymer or Organic Light Emitting Device", patente americana nº 6.150.187 (2000).
- [21] P. Le Rendu, T. P. Nguyen, L. Carrois; *Syntetic Metals*, **138** (2003) 285.
- [22] H. Biebuyck, E. Haskal; "Encapsulation of Organic Light Emitting Devices Using Siloxane or Siloxane Derivatives", patente americana nº 5.895.228 (1999).
- [23] ExxonMobil Chemical: <http://www.exxonmobilchemical.com>. Acessado em 15/07/2004.
- [24] Polibutenos S.A. Ind. Químicas: <http://www.polibutenos.com.br>. Acessado em 15/07/2004.
- [25] Texas Petrochemicals LP:
<http://www.txpetrochem.com/p/chemicals/polyapps.htm>. Acessado em 15/07/2004.
- [26] R. Toniolo, I. A. Hümmelgen; "Método para Encapsular Dispositivos Eletrônicos Orgânicos", patente brasileira nº PI0300921-1.
- [27] R. Toniolo, I. A. Hümmelgen; *Macromol. Mater. Eng.*, **289** (2004) 311.
- [28] Gross, C. A., Charych D. H., Majda M.; *Anal. Chem.*, **63** (1991) 85.
- [29] Valaski R., Moreira L. M., Micaroni L., Hümmelgen I. A.; *Braz. J. Phys.*, **33** (2003) 392.
- [30] Y. Kim, D. Choi, H. Lim, C.-S. Ha; *Applied Physics Letters.*, **8** (2003) 2200.
- [31] L. S. Roman, Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 1996.
- [32] R. M. Q. Mello, J. Serbena, A. R. V. Benvenho, I. A. Hümmelgen; *J. Solid State Electrochem.* **7** (2003) 463.

- [33] Comunicação privada, Rudolf Lessman, Tecnoled (empresa em fase de incubação na Universidade Federal do Paraná).
- [34] J. Gruber, R. W. C. Li, L. H. J. M. C. Aguiar, A. R. V. Benvenho, R. Lessmann, I. A. Hümmelgen; *J. Mat. Chem.*, **4** (2005) 517.
- [35] M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Scharzacher; *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 3978.
- [36] M. S. Meruvia, M. L. Munford, I. A. Hümmelgen, A. S. da Rocha, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Scharzacher, M. Bonfim; *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 026102-1.

CAP 3

- [1] Herb Goronkin, Yang Yang; *MRS Bulletin*, **29** (2004) 805.
- [2] Edson Fregni, Antonio Mauro Saraiva; *Engenharia do Projeto Lógico Digital*, Edgard Blücher LTDA (1995).
- [3] J. Campbell Scott; *Science*, **304** (2004) 62.
- [4] S. M. Ze; *Semiconductor Devices – Physics and Technology*, John Wiley And Sons (1985).
- [5] H. G. Gudesen, P-E Nordal, G. I. Leistad; “Electrically addressable passive device, method for electrical addressing of the same and uses of the device and the method.”, patente americana nº 6.055.180 (2000).
- [6] S. R. Ovshinsky; *Phys. Rev. Lett.*, **21** (1968) 1450.
- [7] S. R. Ovshinsky; *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976) 1469.
- [8] A. Szymanski, D. C. Larson, M. M. Labes; *Appl. Phys. Lett.*, **14** (1969) 88.

- [9] H. Carchano, R. Lacoste, Y. Segui; *Appl. Phys. Lett.*, **19** (1971) 414.
- [10] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth,, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawllet, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss; *Science*, **292** (2001) 2303.
- [11] K. C. Kao, W. Hwang; *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press (1981).
- [12] A. R. Elsharkawi, K. C. Kao; *J. Phys.Chem.*, **38** (1977) 95.
- [13] Simon G. E. Garret, Ronald Pethig, Vilmar Soni; *J. Chem Soc. Faraday*, **70** (1974) 1732.
- [14] J. Kevorkian, M. M. Labes, D. C. Larson, D. C. Wu; *Discuss. Faraday Soc.*, **51** (1971) 139.
- [15] I. Shlimak, V. Martchencov; *Solid State Communication*, **107** (1998) 443.
- [16] W. P. Ballard, R. W. Christy; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **17** (1975) 81.
- [17] M. A. Basso, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2001.
- [18] R. S. Potomber, T. O. Poehler, D. O. Cowan; *Appl. Phys. Lett.*, **34** (1979) 405.
- [19] Zhongze Gu, Haiming Wu, Yu Wei, Juzheng Liu; *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 2543.
- [20] W. Xu, G. R. Chen, R. J. Li, Z. Y. Hua; *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 2241.
- [21] Sheng-Gao Liu, Yun-Qi Liu, Dao-Ben Zhu; *Thin Solid Films*, **280** (1996) 271.
- [22] M. Ouyang, K. Z. Wang, H. X. Zhang, Z. Q. Xue, C. H. Huang, D. Qiang; *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 2441.
- [23] Z. Q. Xue, M. Ouyang, K. Z. Wang, H. X. Zhang, C. H. Huang; *Thin Solid Films*, **288** (1996) 296.

- [24] Takahito Ouyamada, Haruo Tanaka, Hiroyuki Sasabe, Chihaya Adachi; *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 1252.
- [25] J. Ouyang, C-W Chu, C. R. Szmanda, L. Ma, Y. Yang; *Nature*, **3** (2004) 918.
- [26] L. P. Ma, J. Liu, Y. Yang; *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 2997.
- [27] Liping Ma, Jie Liu, Seungmoon Pyo, Yang Yang; *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 362.
- [28] L. D. Bozano, B. W. Kean, V. R. Deline, J. R. Salem, J. C. Scott; *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 607.
- [29] L. P. Ma, S. M. Pyo, J. Y. Ouyang, Q. F. Yu, Y. Yang; *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 1419.
- [30] A. Bandyopadhyay, A. Pal; *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 1215.
- [31] S. K. Majee, A. Bandyopadhyay, A. J. Pal; *Chem. Phys. Lett.*, **399** (2004) 284.
- [32] A. Bandhopadhyay, A. J. Pal; *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 2531.
- [33] L. F. Pender, R. J. Fleming; *J. Appl. Phys.*, **46** (1975) 3426.
- [34] Y. Segui, Bui Ai, H. Charcano; *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 140.
- [35] D. Ma, M. Aguiar, J. A. Freire, I. A. Hümmelgen; *Adv. Mat.*, **12** (2000) 1063
- [36] S. Möller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, S. R. Forrest; *Nature*, **426** (2003) 166.
- [37] H. K. Henish, W. R. Smith; *Appl. Phys. Lett.*, **24** (1974) 589.
- [38] A. R. Duggal, L. M. Levinson; *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 5532.
- [39] F. G. Sun, A. R. Duggal; *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 5720.
- [40] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl; *Science*, **287** (2000) 1801.
- [41] A. Rochefort, M. Di Ventra, P. Avouris; *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 2521.

- [42] R. M. Q. Mello, E. C. Azevedo, Á. Meneguzzi, M. Aguiar, L. Akcelrud, I. A. Hümmelgen; *Macromol. Mater. Eng.*, **287** (2002) 466.
- [43] A. C. Arias, I. A. Hümmelgen, Á. Meneguzzi, C. A. Ferreira, *Adv. Mat.*, **9** (1997) 972.
- [44] R. Toniolo, Dissertação, Univesidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2000.
- [45] Takeo Ohsaka, Misako Ohba, Makiko Sato and Noboru Oyama; *J. Electroanal. Chem.* **300** (1991) 51.
- [46] C.P.L. Rubinger, R.L. Moreira, B.R.A. Neves, L.A. Cury, C.A. Ferreira, A. Meneguzzi; *Synth. Met.* **145** (2004) 147.
- [47] L. S. Roman, Y. P. Yadava, G. Denicoló, A. C. Arias, I. A. Hümmelgen; *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* **7** (1996) 423.
- [48] T. Furukawa; *Adv. Colloid Interface Sci.*, **71-72** (1997) 183.
- [49] Y. Chen; *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 1610.
- [50] T. Tsujioka, H. Kondo; *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 937.
- [51] James E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, American Institute of Physics (AIP Press) (1996).

APÊNDICE A

Neste apêndice são apresentadas as propriedades físico-químicas do polímero poli-isobuteno, fornecidas pelo fabricante Polibutenos S.A. Indústrias Químicas.

Tabela A-1. Propriedades físicas para diversos tipos de Poli-isobutenos.

PROPRIEDADES FÍSICAS / PHYSICAL PROPERTIES					ANÁLISES TÍPICAS / TYPICAL ANALYSIS					
Propriedades	Cor	Índice Dispersão	Peso Mol. Médio	Viscosidade		Densidade	Ponto Fulgor	Ponto Inigñição	Ponto Fluidez	Perda Calor
Properties	Color	Dispersion Index	Average Mol. N°	37,8 °C	100 °C		Flash Point	Fire Point	Pour Point	Loss Heating
UNIDADE/UNIT	Pt-Co	-	Daltons	cSt		-	°C	°C	°C	%
Método de Ensaio Test Method	ASTM D-1209	SM 180 - 6	SM 180 - 6	ASTM D - 445		ASTM D - 4052	ASTM D92	ASTM D92	ASTM D97	ASTM D6
Tipo / Grade										
Valores / Values										
PIB 2	70	1.0	260	8		0.820	110	nd/na	-50	nd/na
PIB 4	70	1.0	300	15		0.824	125	140	-50	nd/na
PIB 5	70	1.0	320	22		0.840	130	nd/na	-50	nd/na
PIB 6	70	1.2	330	32		0.841	130	145	-50	nd/na
PIB 8	70	1.2	440	105		0.850	130	160	-30	7.6
PIB 9	70	1.2	480	230		0.862	135	nd/na	-30	nd/na
PIB 10	50	1.2	500		28	0.868	135	182	-30	nd/na
PIB 12	50	1.2	530		38	0.877	140	195	-30	nd/na
PIB 16	50	1.4	640		50	0.882	165	195	-20	nd/na
PIB 18	50	1.4	730		70	0.883	165	210	-15	nd/na
PIB 20	50	1.6	800		110	0.885	175	220	-10	nd/na
PIB 24	50	1.6	940		210	0.887	200	240	-5	1.0
PIB 28	50	1.8	1050		270	0.900	200	nd/na	0	nd/na
PIB 30	50	1.8	1200		630	0.900	200	nd/na	3	nd/na
PIB 32	50	2.0	1300		700	0.905	220	270	5	0.4
PIB 80	50	2.0	1600		1500	0.908	220	nd/na	8	nd/na
PIB 90	50	2.2	1800		1800	0.909	220	nd/na	9	nd/na
PIB 122	50	2.2	2500		3200	0.910	240	315	10	nd/na
PIB 126	50	2.4	2600		4100	0.910	240	nd/na	15	nd/na
PIB 128	50	2.4	2700		4400	0.910	255	320	16	0.1
PIB 130	50	2.4	2800		5000	0.918	260	nd/na	17	nd/na
PIB 240	50	2.4	4200		13000	0.920	280	nd/na	nd/na	nd/na
nd = não disponível		na = not available								

nd = não disponível

na = not available

Tabela A-2. Propriedades químicas para diversos tipos de Poli-isobutenos.

PROPRIEDADES QUÍMICAS / CHEMICAL PROPERTIES					ANÁLISES TÍPICAS / TYPICAL ANALYSIS			
Propriedades	Nº Bromo	Índice de Neutralização	Cloretos Orgânicos Como Cloro (massa)	Cloretos Inorgânicos e Sulfatos (Massa)	Enxofre Total (massa)	Resíduo Carbono (massa)	Água (massa)	Sódio
Properties	Bromine Number	Neutr. Value	Organic Chloride as Chlorine (wt)	Inorganic Chlorides and Sulfates (wt)	Total Sulfur (wt)	Carbon Residue (wt)	Water Content (wt)	Sodium
UNIDADE/UNIT	g / 100g	mg KOH/g	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm
Método de Ensaio Test Method	SM 20 - 28	ASTM D 974	ASTM B 1317	ASTM D 878	ASTM D 1552	ASTM D 189	ASTM D 6304	PQU 4.19.10
Tipo / Grade								
Valores / Values								
PIB 2	52	0.01	70	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 4	52	0.01	70	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 5	48	0.01	70	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 6	44	0.01	70	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 8	37	0.01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 9	32	0.01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 10	32	0.01	60	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 12	30	0.01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 16	26	0.01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 18	24	0.01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 20	22	0.01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 24	18	0.01	30	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 28	18	0.01	40	NIL	NIL	NIL	30	< 2
PIB 30	14	0.01	50	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 32	13	0.01	30	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 80	10	0.01	30	NIL	NIL	NIL	30	< 2
PIB 90	10	0.01	40	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 122	8	0.01	30	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 126	7	0.01	40	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 128	7	0.01	30	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 130	6	0.01	30	NIL	NIL	NIL	20	< 2
PIB 240	4	0.01	30	NIL	NIL	NIL	15	< 2

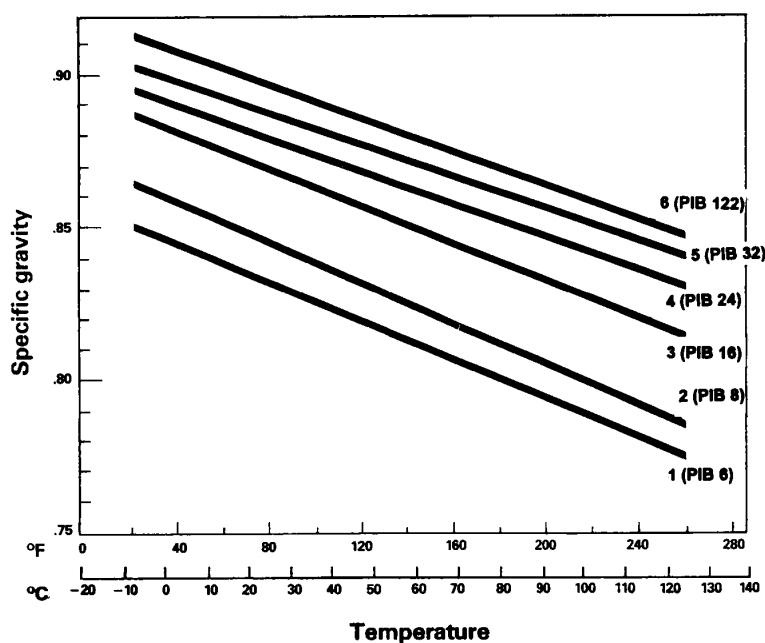


Figura A-1. Correlação entre massa específica e temperatura para diversos tipos de poli-isobutenos.

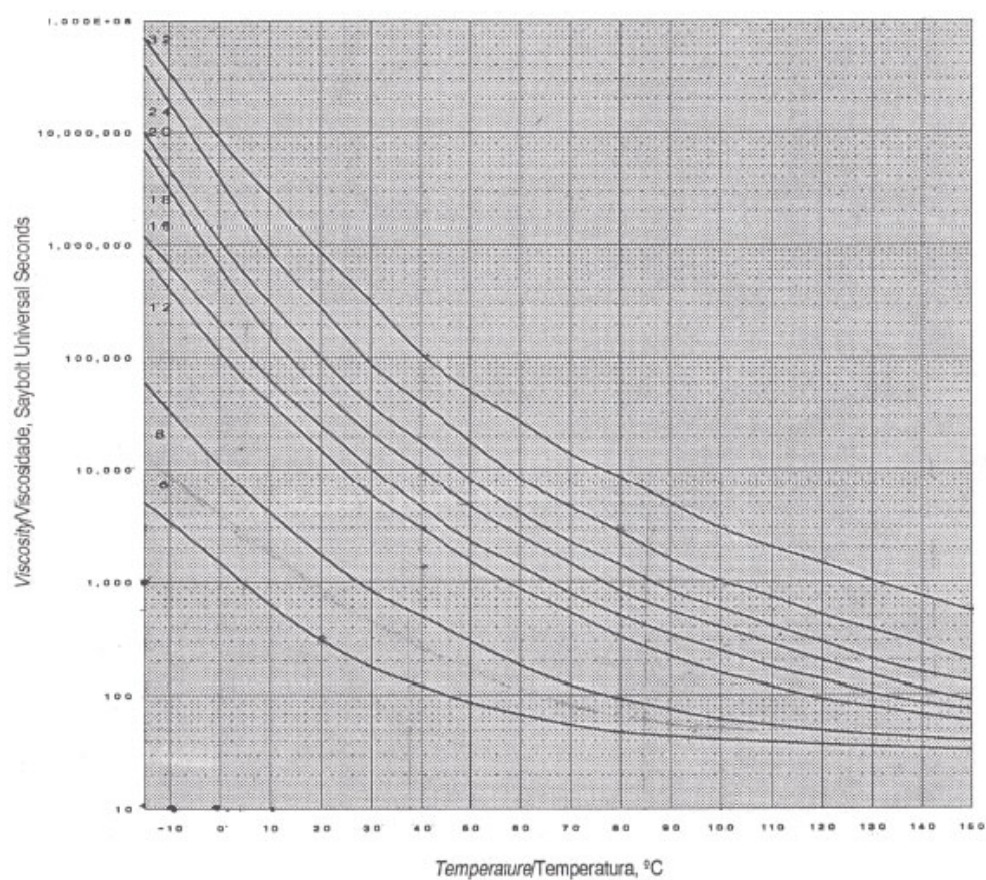


Figura A-2. Correlação entre viscosidade e temperatura para diversos tipos de poli-isobutenos.

APÊNDICE B

Neste apêndice mostra-se o resultado obtido em um teste onde foram comparados um OLED ITO/PVK:TPD:Alq₃/Al encapsulado com um não encapsulado. A camada ativa é composta por uma blenda de poli(N-vinilcarbazole) (PVK), N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamino (TPD) e alumínio tris-(8-hidroxiquinolina) (Alq₃). O encapsulamento foi usado para aumentar o tempo de vida do dispositivo para análise de decaimento da intensidade da luz emitida. O gráfico foi fornecido por Yang Ren Bin, Center of Smart Systems and Innovation, Faculty of Engineering, Malásia.

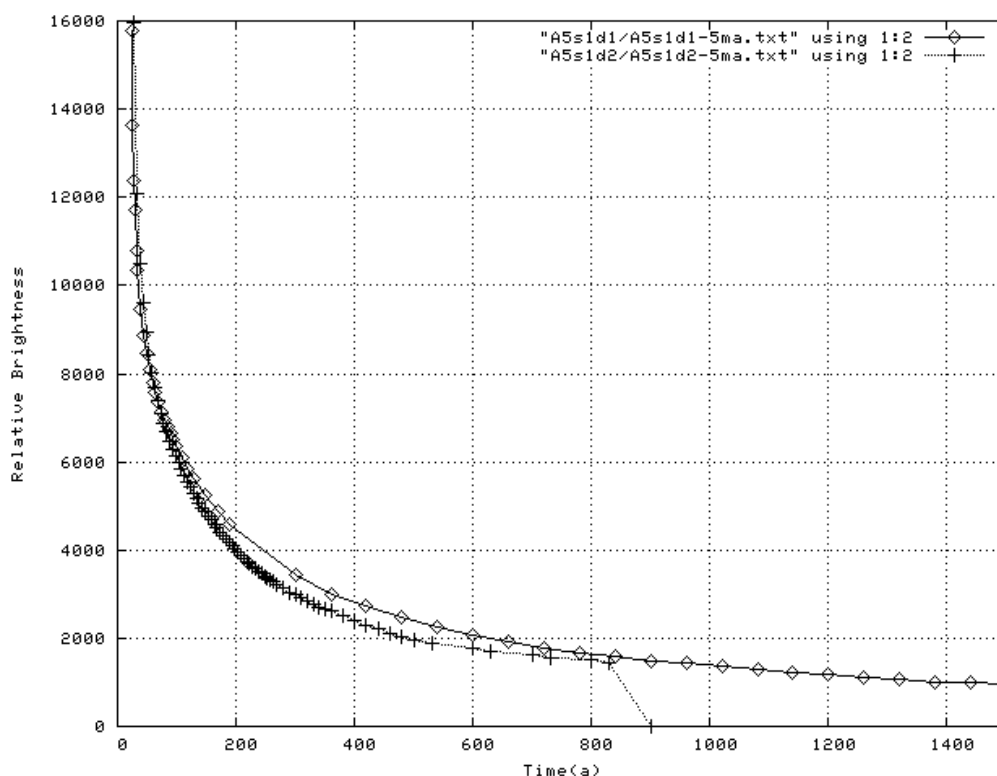


Figura B-1. Gráfico relacionando Intensidade Luminosa *versus* Tempo. (◇): Dispositivo encapsulado. (+): Dispositivo não encapsulado.